

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 4 月 25 日 (25.04.2002)

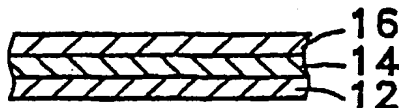
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/32966 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08F 2/44, 2/50, 283/04, 290/06, C08J 7/04, G03F 7/037, H05K 3/28
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/09053
- (22) 国際出願日: 2001 年 10 月 15 日 (15.10.2001)
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡田好史 (OKADA, Koji) [JP/JP]; 〒520-0104 滋賀県大津市比叡辻2-1-2-144 Shiga (JP). 高河原薫 (TAKAGAHARA, Kaoru) [JP/JP]; 〒520-0104 滋賀県大津市比叡辻2-1-2-154 Shiga (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2000-315946 2000 年 10 月 16 日 (16.10.2000) JP  
特願 2000-356492 2000 年 11 月 22 日 (22.11.2000) JP  
特願 2000-360199 2000 年 11 月 27 日 (27.11.2000) JP  
特願 2000-400072 2000 年 12 月 28 日 (28.12.2000) JP  
特願 2001-078201 2001 年 3 月 19 日 (19.03.2001) JP  
特願 2001-163470 2001 年 5 月 30 日 (30.05.2001) JP
- (74) 代理人: 楠本高義 (KUSUMOTO, Takayoshi); 〒520-0832 滋賀県大津市粟津町4番7号 近江鉄道ビル5F 楠本特許事務所 Shiga (JP).
- (81) 指定国 (国内): KR, US.
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, SOLDER RESIST COMPRISING THE SAME, COVER LAY FILM, AND PRINTED CIRCUIT BOARD

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物及びそれからなるソルダーレジスト、カバーレイフィルム、プリント配線板



(57) Abstract: A photosensitive resin composition excellent in heat resistance, processability and adhesion; a solder resist comprising the composition; and a cover lay film and printed circuit board obtained from or with these. The cover lay film has excellent processability and adhesion at relatively low temperatures while retaining sufficient mechanical strength, gives a cured film having a low modulus, and is suitable for use

in producing printed boards or hard disks. The solder resist is soluble, can be laminated at a temperature not higher than 150°C, and can be applied directly to an FPC without through an adhesive. The cover lay film is excellent in various properties including heat resistance and causes little warpage when laminated to an FPC. The photosensitive resin composition comprises as essential ingredients (A) a soluble polyimide which is soluble in solvents having a boiling point of 120°C or lower and (B) a compound having one or more aromatic rings and two or more double bonds per molecule, wherein the soluble polyimide is one obtained at least from an acid dianhydride having one to six aromatic rings or alicyclic acid dianhydride and/or a diamine having one to six aromatic rings. The solder resist, cover lay film, etc. are excellent in heat resistance and mechanical properties and do not damage the substrates because they can be laminated at a relatively low temperature.

[続葉有]

WO 02/32966 A1



---

(57) 要約:

本発明は耐熱性、加工性、接着性に優れた感光性樹脂組成物、およびそれを用いたソルダーレジスト、これらを用いたカバーレイフィルム、プリント配線板に関する。本発明のカバーレイフィルムは、十分な機械強度を有しつつ、比較的低温での加工性、接着性に優れ、硬化後の弾性率が低く、プリント基板用、あるいはハードディスク用のカバーレイフィルムとしても好適に用いられる。可溶性であり、150℃以下の温度でラミネートが可能であり、接着剤を介さずに直接にFPCに積層することが可能なソルダーレジスト、耐熱性などの諸特性に優れ、FPCに積層したときの反りの発生が少ないカバーレイフィルムを提供する。(A) 120℃以下の沸点の溶媒に溶解する可溶性ポリイミド、(B) 1分子中に芳香環を1個以上、二重結合を2個以上有する化合物を必須成分とし、該可溶性ポリイミドが、少なくとも、芳香環を1～6個有する酸二無水物または脂環式の酸二無水物、及び／または芳香環を1～6個有するジアミンを用いて得られる、感光性樹脂組成物を用いて、ラミネート温度が比較的低いために、基板を痛めることなく耐熱性・機械特性に優れた、ソルダーレジスト、カバーレイフィルム等を提供する。

## 明 細 書

感光性樹脂組成物及びそれからなるソルダーレジスト、カバーレイフィルム、プリント配線板

### 技術分野

本発明は耐熱性、加工性、接着性に優れた感光性樹脂組成物、およびそれを用いた感光性フィルム、ソルダーレジスト、これらを用いた感光性カバーレイフィルム、プリント配線板に関する。本発明のカバーレイフィルムは、十分な機械強度を有しつつ、比較的低温での加工性、接着性に優れ、硬化後の弾性率が低く、プリント基板用、あるいはハードディスク用のカバーレイフィルムとしても好適に用いられる。

### 背景技術

近年、電子機器の高機能化、高性能化、小型化が非常な速度で進んでおり、それに伴って、用いられる電子部品に対する小型・軽量化が求められている。このため、電子部品を実装する配線板も通常の硬質プリント配線板に対し、可撓性のあるフレキシブルプリント基板（以下FPCという）の需要が急激に増加している。

ところで、このFPCは、銅箔等の導電体によって回路が形成された導体面を保護する目的で、回路表面にポリイミド等からなるカバーレイフィルムと呼ばれるフィルムが張り合わされている。このカバーレイフィルムを接着する方法としては、片面に接着剤の付いたカバーレイフィルムを所定の形状に加工して、回路を形成した銅貼積層板（以下CCLという）と重ね、位置合わせをした後、プレス等で熱圧着する方法が一般的である。しかし、これらに用いられる接着剤はエポキシ系、アクリル系接着剤等が主流である。このため、半田耐熱性や高温時の接着強度などの耐熱性が低いこと、また可撓性に乏しいこと等の問題があり、カバーレイフィルムとして使用するポリイミドフィルムの性能を充分活かすことが

できていなかった。

また、従来の接着剤を使用して、カバーレイフィルムをCCLと接着させる場合、接着する前にカバーレイフィルムに回路の端子部や部品との接合部に穴や窓を開ける等の加工をしておく必要があった。しかし、薄いカバーレイフィルムに穴等を開けるのが困難だけでなく、穴等の開けられたカバーレイフィルムをCCLの所定の位置に合わせる位置合わせはほとんど手作業に近い状態であった。そのため、位置精度が悪く、張り合わせの作業性も悪く、コスト高となる欠点があった。

さらに、カバーレイフィルムとCCLを接着してからレーザーやプラズマエッチングによる穴あけも行われているが、位置精度は非常によいものの、穴あけに時間を要するのと、装置自体のコストと運転コストが非常に高いという問題があった。

これらの作業性・穴の位置精度等を改善するために、感光性組成物を導体面に塗布し、保護層を形成する方法が開発された。さらに感光性カバーレイフィルムの開発がなされ、カバーレイフィルムをFPC上に張り合わせた後に、露光・現像によりパターンを形成し、必要とされる位置に精度よく穴あけを行うことも可能となった。そのため、作業性と位置精度は向上した。

しかし、上記感光性カバーレイフィルムは、通常アクリル系の樹脂を用いたものであるため、耐熱温度が低く、フィルムの強度が低いという難点があった。このため、改善が求められている。

ところで、耐熱性があり、フィルムの強度がある感光性素材として、ポリイミドがあるが、感光物ポリイミドを、カバーレイフィルムに適用しようとする、ポリイミドは通常溶媒に難溶であり、アルカリ現像液にも難溶であるため、前駆体であるポリアミド酸の状態ではFPCに積層し、露光・現像した後にイミド化する必要がある。イミド化のためには、250℃以上の温度を要し、この高温下ではエポキシ樹脂を主として用いるFPCの基板が熱劣化するため、ポリイミドのFPCへの適用は困難であった。

溶媒に溶解可能な、感光性ポリイミドが、開発されている。例えば、特開平 6-27667 号公報においては、高分子側鎖にビニルエーテル基を有する組成物が開示されているが、現像性能に劣っていた。

また、ハードディスクの高記憶容量化や高速化により、配線はより細かく、磁気ヘッド小型化がすすんでおり、通常ヘッドを実装するサスペンション上に直接回路を形成する方法が採用されている(特開昭 48-16620 号参照)。例えば、ハードディスク用サスペンションの回路形成用基板や回路基板は、長尺のステンレス箔上にポリイミド樹脂層を形成し、プラズマエッチングやレーザーによるドライエッチングを行うか、ヒドラジンなどの有害な薬液によるウェットエッチングを行った後で、導体層を順次形成するという煩雑な工程によって、作成するが、製造工程が多くなると共に、工程が複雑となるため、コスト高となっていた。

そこで本発明の目的は、有機溶媒に可溶であるため、取り扱いが容易であり、耐熱性に優れ、さらに加工性および接着性に優れ、得られる塗膜が十分な機械強度を有する感光性樹脂組成物、およびそれを用いた、ソルダーレジスト、及び絶縁保護フィルムとしての役割を果たすカバーレイフィルム、およびこれを積層したプリント配線板を提供することである。

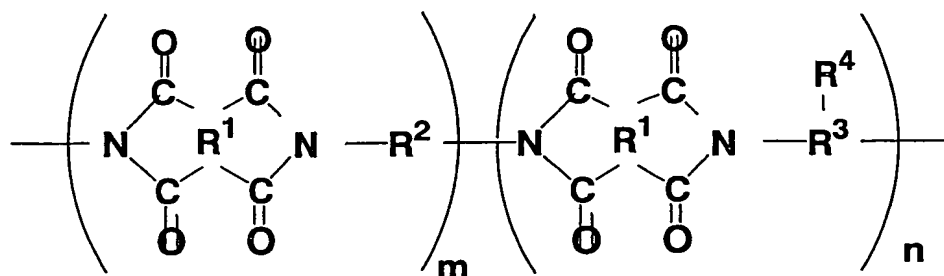
#### 発明の開示

本発明の感光性樹脂組成物は、(A) 120℃以下の沸点の溶媒に溶解する可溶性ポリイミド、(B) 1分子中に芳香環を1個以上、二重結合を2個以上有する化合物を必須成分とし、可溶性ポリイミドが、少なくとも、芳香環を1～6個有する酸二無水物または脂環式の酸二無水物、及び/または芳香環を1～6個有するジアミンを用いて得られる。

また、本発明の感光性樹脂組成物の他の態様としては、(A) 120℃以下の沸点の溶媒に溶解する可溶性ポリイミド、(B) 1分子中に芳香環を1個以上、二重結合を2個以上有する化合物さらに (C) 光反応開始剤および/または増感剤を必須成分とし、可溶性ポリイミドが、少なくとも

芳香環を1～6個有する酸二無水物または脂環式の酸二無水物、及び／または芳香環を1～6個有するジアミンを用いて得られる。

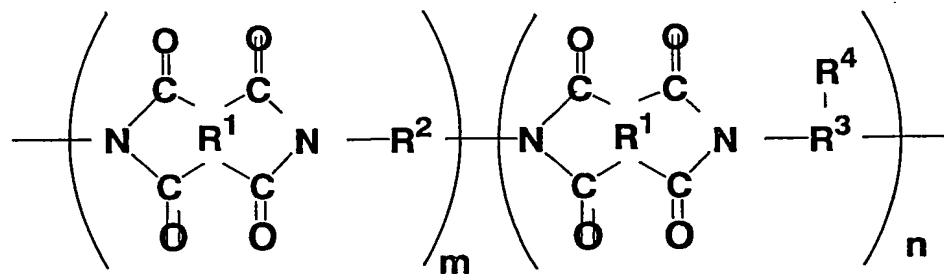
前記(A)成分は、一般式(1)



(但し、式中 $R^1$ は4価の有機基、 $R^2$ は2価の有機基、 $R^3$ は3価の有機基、 $R^4$ は、カルボキシ基または、水酸基である。)で表されるポリイミドを含み得る。

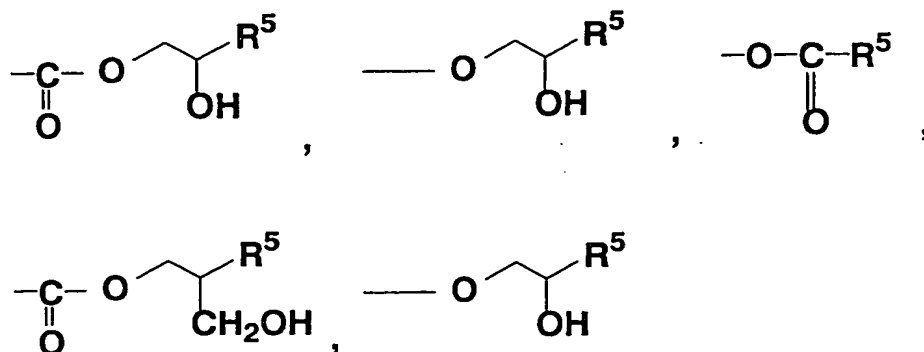
前記一般式(1)で表されるポリイミドは、COOH当量が200～3000である可溶性ポリイミドを含み得る。

また、前記可溶性ポリイミドは、下記一般式(1)



一般式(1)

(但し、式中 $R^1$ は4価の有機基、 $R^2$ は2価の有機基、 $R^3$ は3価の有機基、 $R^4$ は、カルボキシ基、水酸基または、下記群(I)



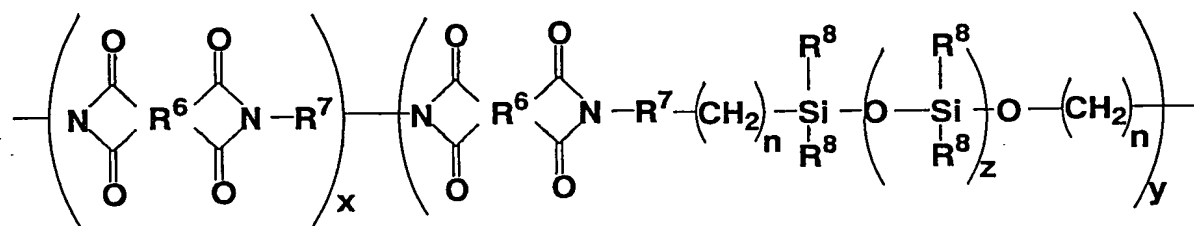
(I)

(式中R<sup>5</sup>は、エポキシ基、炭素-炭素三重結合、または炭素-炭素二重結合からなる群から選ばれる少なくとも一種以上を有する1価の有機基である)から選択される有機基である)で表され得る。

さらに、前記一般式（１）で表されるポリイミドは、 $\text{COOH}$ 基を分子内に２個以上有するジアミンを含むジアミンを用いて得られうる。

また、前記（A）成分は、さらに、シロキサン結合を有するジアミンを用いて得られるポリイミドでありうる。

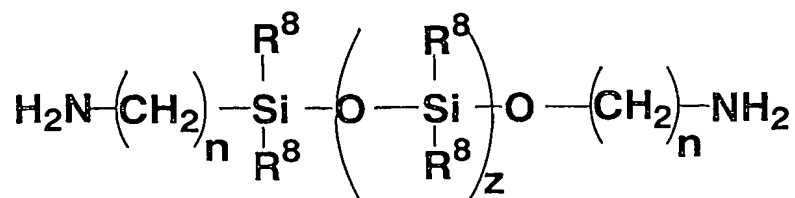
また、前記可溶性ポリイミドは、一般式(2)



### 一般式 (2)

(但し、式中 $R^6$ は4価の有機基、 $R^7$ は2価の有機基、 $R^8$ は1価の有機基、 $x$ は1以上の整数、 $y$ は1以上の整数、 $z$ は1から40の整数、 $n$ は1から5の整数を示す。)を含みうる。

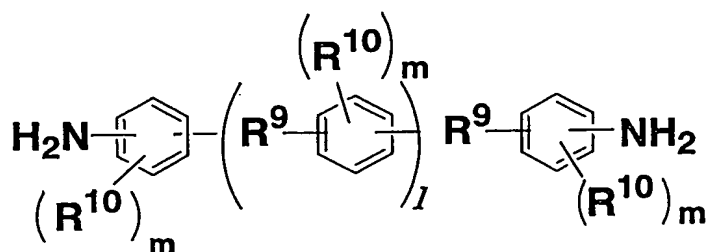
さらに、前記可溶性ポリイミドは、下記一般式（３）



## 一般式 (3)

(式中、 $R^8$ は、炭素数1～12のアルキル基、フェニル基、メトキシ基を、 $z$ は1～40の整数を、 $n$ は、各々独立して1～20の整数を示す。)から選ばれるシロキサンジアミンを、全ジアミン中、5～95モル%用いて得られるポリイミドでありうる。

前記可溶性ポリイミドは、さらに下記一般式 (4)

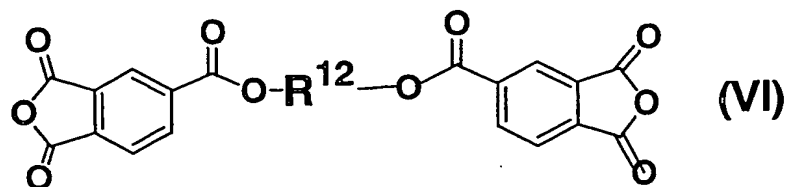
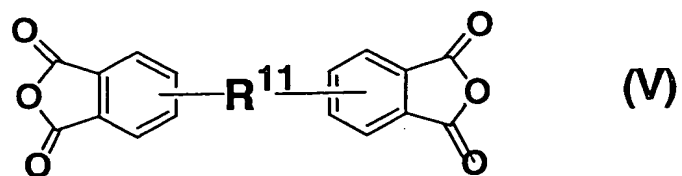


## 一般式 (4)

(式中、 $R^9$ は、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ を、 $R^{10}$ は、水素、ハロゲン、メトキシ基、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、またはC1～C5のアルキル基を、 $l$ は0、1、2、3、4を、 $m$ は、0、1、2、3を示す。)から選ばれるジアミン、を全ジアミン中、5～99モル%を用いて得られるポリイミドでありうる。

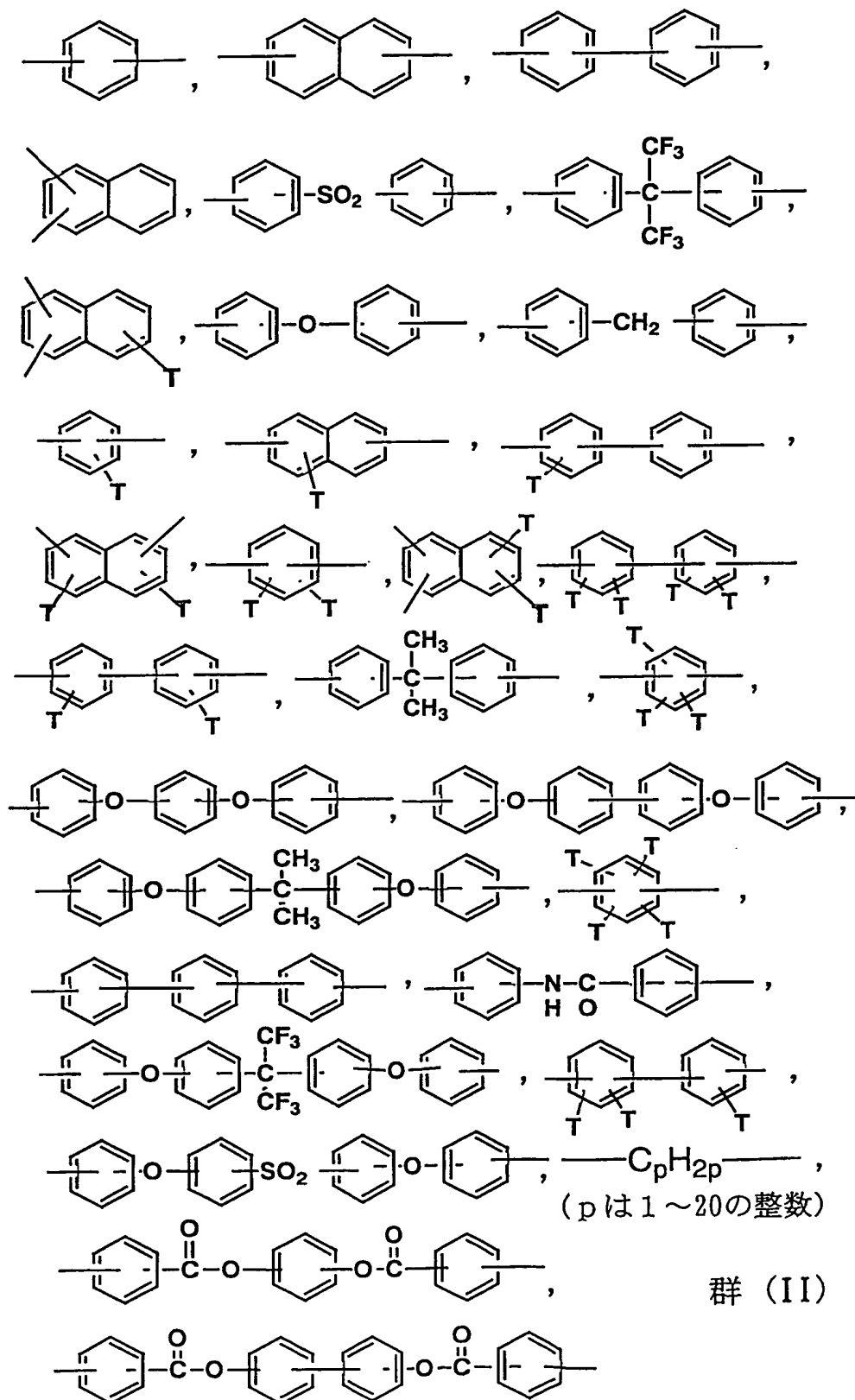
また、前記可溶性ポリイミドは、一般式 (5)、一般式 (6)





(式中、 $R^{11}$ は、 $-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ を、 $R^{12}$ は、2価の有機基を表す。)から選ばれる酸二無水物を全酸二無水物中、10～100モル%用いて得られるポリイミドでありうる。

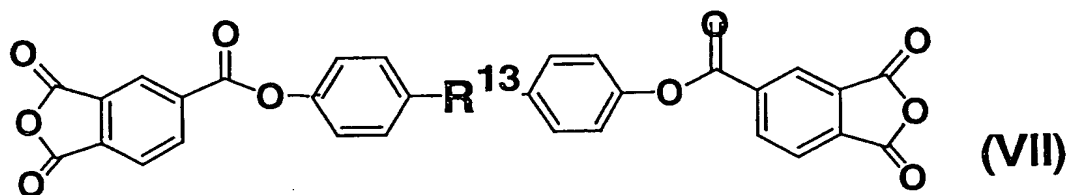
また、前記一般式(VI)において、 $R^{12}$ は、群(II)



(Tは、H、F、Cl、Br、I、MeO-、炭素数1~20のアルキル基を表す)

で表される 2 価の有機基を表す。) から選ばれる酸二無水物を全酸二無水物中、5 ~ 95 モル%用いて得られるポリイミドでありうる。

前記酸二無水物は、下記一般式 (7)



(式中、 $R^{13}$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ である。) でありうる。

また、前記 (A) 可溶性ポリイミドは、 $T_g$ が $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ でありうる。

さらに、硬化後の弾性率が、 $100 \sim 3000 \text{ MPa}$ でありうる。

また、硬化後の熱分解開始温度が、 $300^\circ\text{C}$ 以上でありうる。

さらに、本発明の感光性樹脂組成物は、硬化温度が $200^\circ\text{C}$ 以下でありうる。

また、硬化後、半田耐熱性 ( $300^\circ\text{C}$ ) 3分間以上でありうる。

さらに、硬化後の熱膨張係数は、 $20 \text{ ppm} \sim 500 \text{ ppm}$ でありうる。

本発明の樹脂組成物に含まれる光反応開始剤は、g線およびi線のうちの少なくとも一方によるラジカル発生能を有することができる。

また、硬化後の $T_g$ は、 $50^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ でありうる。

さらに、前記 (B) 成分が、炭素—炭素2重結合を有する共重合モノマーであり得る。

あるいは、前記 (B) 成分が、多官能(メタ)アクリル系化合物および/またはその類似体でなる多官能(メタ)アクリル系化合物類でありうる。

ここで、前記多官能(メタ)アクリル系化合物類が、2官能であり、かつ( $-O-CH_2CH_2-$ )の繰り返し単位を有しうる。

また、本発明の感光性樹脂組成物は、(B)成分が、ビスフェノールF E O

変性ジアクリレート、ビスフェノールA E〇変性ジアクリレート、ビスフェノールS E〇変性ジアクリレートから選ばれるジアクリレートの少なくとも一種以上でありうる。

本発明の感光性樹脂組成物は、(A)成分を100重量部、(B)成分を1～200重量部を必須成分とする。または、(A)前記可溶性ポリイミド：100重量部、

(B)1分子中に芳香環を1個以上、かつ二重結合を2個以上有する化合物：1部～200重量部、および

(C)光反応開始剤および／または増感剤0.1～50重量部、を必須成分とする。

あるいは、本発明の感光性樹脂組成物は、(A)可溶性ポリイミド、(B)1分子中に芳香環を1個以上、かつ炭素間二重結合を2個以上有する化合物、および(C)光反応開始剤および／または増感剤を含有する感光性樹脂組成物からなり、(A)成分を、(A)および(B)の合計重量を100重量部として30～90重量部、(B)成分を、(A)および(B)の合計重量を100重量部として10～70重量部、(C)成分を、(A)および(B)の合計重量を100重量部として0.01～10重量部含有しうる。

また、本発明の感光性フィルムは、上記の樹脂組成物からなり、150℃以下の温度でラミネート可能でありうる。

さらに、本発明の感光性フィルムは、Bステージ状態のフィルムの圧着可能温度が、20℃～150℃でありうる。

また、本発明の感光性フィルムの製造方法は、上記の感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液をベースフィルム上に塗布、乾燥する工程を含む。

本発明のソルダーレジストは、少なくとも、上記の感光性樹脂組成物からなる。

また、本発明のソルダーレジストは、少なくとも、上記の感光性樹脂組成物からなり、未露光の場合は可溶であり、露光による重合反応によりアルカリ水溶液

に不溶化しうる。

また、本発明のカバーレイフィルムは、少なくとも、上記の感光性樹脂組成物からなり、圧着可能温度が20℃～150℃でありうる。

さらに、本発明のカバーレイフィルムは、上記感光性樹脂組成物からなり、露光による重合反応によりアルカリ水溶液に不溶化し、未露光の場合は可溶である、カバーレイフィルム。

また、本発明のカバーレイフィルムは、ライン幅/スペース幅=100/100  $\mu\text{m}$ 以下の解像度を有することができる。

さらに、本発明のカバーレイフィルムの他の態様としては、ベースフィルム、請求項29記載の感光性フィルム、保護フィルムをこの順に積層してなる三層構造シートであって、保護フィルムが、(a) ポリエチレンとエチレンビニルアルコール樹脂の共重合体フィルムと (b) ポリエチレンフィルムの積層フィルムからなり、かつ (a) の共重合体フィルム側が感光性フィルムとの接合面を形成することができる。

ここで、前記感光性フィルムの厚みが、5～75  $\mu\text{m}$ である。

また、前記保護フィルムを構成する (a) の共重合体フィルムの厚みが2～50  $\mu\text{m}$ であり、かつ (b) のポリエチレンフィルムの厚みが10～50  $\mu\text{m}$ でありうる。また、前記ベースフィルムが、ポリエチレンテレフタレートフィルムでありうる。

本発明のカバーレイフィルムは、フレキシブルプリント配線板、ハードディスク用サスペンション、またはハードディスク記憶装置のヘッド部分に用いられうる。

また、本発明のプリント配線板は、上記のカバーレイフィルムを積層して形成されうる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明のカバーレイフィルムの模式的断面図である。

第2図は、本発明のカバーレイフィルムを用いたフレキシブルプリント基板の製造工程の一部を示す。(a) カバーレイフィルムの保護フィルムを剥離し、回路を形成した銅張積層板と重ね合わせる工程、(b) 本発明のカバーレイフィルムと回路を形成している銅張積層板を加熱圧着してラミネートする工程、(c) マスクパターンをのせて露光する工程、(d) PETフィルムを剥離し現像する工程である。

第3図は、本発明の実施例における、ライン/スペース=200 $\mu$ m/200 $\mu$ mの10cm<sup>2</sup>角FPCを示す。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明の感光性組成物は、1. (A) 可溶性ポリイミド、(B) 1分子中に芳香環を1個以上、二重結合を2個以上有する化合物を必須成分として含む。

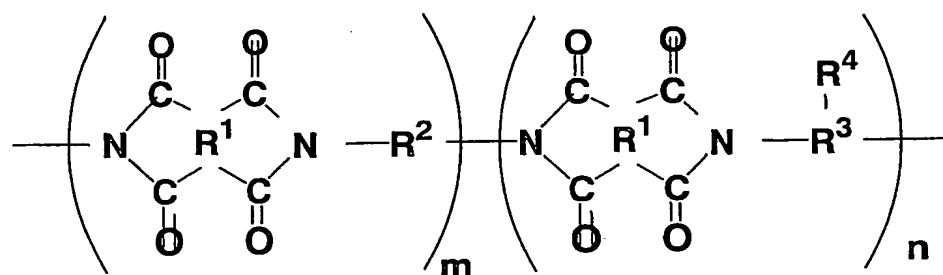
最初に、可溶性ポリイミドの製法について説明する。可溶性ポリイミドは、これを含有した樹脂組成物からなるフィルムに耐熱性および優れた機械特性を付与することができる。

本発明の感光性樹脂組成物に含有される可溶性ポリイミドの「可溶性」とは、沸点120℃以下の有機溶媒に室温～100℃の温度範囲において可溶であることを指している。このような、有機溶媒としては、例えば、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-, m-, またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどの溶媒、クロロホルム、塩化メチレンのハロゲン系溶媒などが挙げられる。より具体的には、「可溶性」と

は、100gに、20℃から50℃で1g以上溶解するものをいう。望ましくは、上記溶媒100gに20℃から50℃で5g以上、さらに望ましくは10g以上溶解するものがよい。

本発明の可溶性ポリイミドは、少なくとも、芳香環を1～6個有する酸二無水物または脂環式の酸二無水物、及び／または芳香環を1～6個有するジアミンを用いて得られるポリイミドである。

より、具体的には、(A)成分の可溶性ポリイミドは、下記一般式(1)



一般式(1)

(但し、式中 $R^1$ は4価の有機基、 $R^2$ は2価の有機基、 $R^3$ は3価の有機基、 $R^4$ は、カルボキシ基または、水酸基である。)で表されるポリイミドを含む。

この一般式(1)で表される可溶性ポリイミドには、水酸基および／またはカルボキシ基を導入されている。

可溶性ポリイミドに水酸基および／またはカルボキシ基を導入すると、アルカリに対する溶解性向上が期待でき、アルカリ溶液を現像液として用いることができるため好ましい。この水酸基および／またはカルボキシ基を有するポリイミドは、水酸基および／またはカルボキシ基を有するジアミンを一部含むジアミン成分と、酸二無水物成分とを重合反応させることにより、得ることができる。

本発明に用いられる可溶性ポリイミドは、COOH当量が200～3000でありうる。このポリイミドのCOOH当量とは、ポリイミドの分子量をポリイミド分子に存在するカルボキシ基の数で割った値(平均値)に相当する。このような200～3000のCOOH当量を有するポリイミドは、例えば、前述のカル

ポキシ基を有するジアミンを可溶性ポリイミドの原料の少なくとも一部として用いることにより実現される。可溶性ポリイミドの好ましいCOOH当量としては、250～2500、さらに好ましくは、300～2000である。COOH当量が3000を超えると、ポリイミドを含む樹脂組成物が水溶液系のアルカリ現像液に溶解しにくくなり、現像時間が長くなる傾向にある。可溶性のポリイミドを調製するために用いられる原料の酸二無水物の構造および分子量を考慮すると、可溶性ポリイミドのCOOH当量は、通常、上記のように200以上となる。例えば、比較的単純化されたモデルの1つである式(V)で示される化合物(R<sup>11</sup>は単結合)とジアミノフタル酸とで合成されるポリイミドのCOOH当量は227である。R<sup>9</sup>が-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-である上記式(V)の化合物を用いた場合には、COOH当量は299となる。

前述のCOOH当量を実現するには、分子内に2個以上有するジアミンを用いることが望ましい。このジアミンと他のジアミンとを併用することにより、所定のカルボン酸当量を有し、かつ所望の物性を有するポリイミドが容易に設計される。

可溶性ポリイミド(A)は、通常のポリイミドの製法により得られる。例えば、有機溶媒中で酸二無水物とジアミンと反応させてポリアミド酸とした後で、脱水反応によりイミド化する方法；または溶媒中で酸二無水物とジイソシアナートと反応させる方法により得られる。これらのうち、酸二無水物とジアミンとを反応させてポリアミド酸とした後、脱水反応によりイミド化する前者の方法が好適に用いられる。

カルボキシ基(COOH基)を分子内に2個以上有するジアミン；または、(COOH基)を分子内に2個以上有するジアミンと他のジアミンとの組み合わせが好適である。このことによりカルボキシ基を有する可溶性ポリイミドを得ることができる。

上記分子内にカルボキシ基を2個以上有するジアミンは特に限定されない。例えば、以下の化合物が挙げられる：2, 5-ジアミノテレフタル酸等のジアミノ



フタル酸類；3，3′-ジアミノ-4，4′-ジカルボキシビフェニル、4，4′-ジアミノ-3，3′-ジカルボキシビフェニル、4，4′-ジアミノ-2，2′-ジカルボキシビフェニル、4，4′-ジアミノ-2，2′，5，5′-テトラカルボキシビフェニル等のカルボキシビフェニル化合物類；3，3′-ジアミノ-4，4′-ジカルボキシジフェニルメタン、2，2-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]プロパン、2，2-ビス[4-アミノ-3-カルボキシフェニル]プロパン、2，2-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4，4′-ジアミノ-2，2′，5，5′-テトラカルボキシジフェニルメタン等のカルボキシジフェニルアルカン類；3，3′-ジアミノ-4，4′-ジカルボキシジフェニルエーテル、4，4′-ジアミノ-3，3′-ジカルボキシジフェニルエーテル、4，4′-ジアミノ-2，2′-ジカルボキシジフェニルエーテル、4，4′-ジアミノ-2，2′，5，5′-テトラカルボキシジフェニルエーテル等のカルボキシジフェニルエーテル化合物；3，3′-ジアミノ-4，4′-ジカルボキシジフェニルスルホン、4，4′-ジアミノ-3，3′-ジカルボキシジフェニルスルホン、4，4′-ジアミノ-2，2′-ジカルボキシジフェニルスルホン、4，4′-ジアミノ-2，2′，5，5′-テトラカルボキシジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン化合物；2，2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(カルボキシフェニル)フェニル]アルカン化合物類；および2，2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン等のビス[(カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン化合物。

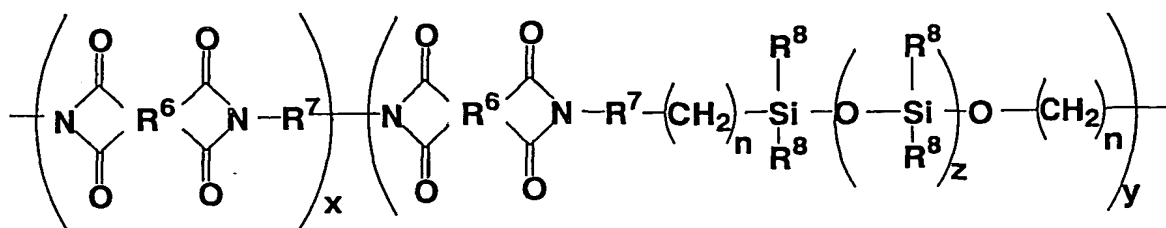
上記他のジアミン（カルボキシ基を分子内に有していないか1個有するジアミン）としては、分子内に水酸基またはカルボキシ基を1個有するジアミン、シロキサジアミン、およびそれら以外のジアミンが挙げられる。

上記分子内に水酸基またはカルボキシ基を1個有するジアミンとしては、次の化合物が挙げられる：2，4-ジアミノフェノール等のジアミノフェノール類；3，3′-ジアミノ-4，4′-ジヒドロキシビフェニル、4，4′-ジアミノ

ー3, 3'ージヒドロキシビフェニル、4, 4'ージアミノー2, 2'ージヒドロキシビフェニル、4, 4'ージアミノー2, 2', 5, 5'ーテトラヒドロキシビフェニル等のヒドロキシビフェニル化合物類；3, 3'ージアミノー4, 4'ージヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'ージアミノー3, 3'ージヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'ージアミノー2, 2'ージヒドロキシジフェニルメタン、2, 2ービス[3ーアミノー4ーヒドロキシフェニル]プロパン、2, 2ービス[4ーアミノー3ーヒドロキシフェニル]プロパン、2, 2ービス[3ーアミノー4ーヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'ージアミノー2, 2', 5, 5'ーテトラヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルメタン等のヒドロキシジフェニルアルカン類；3, 3'ージアミノー4, 4'ージヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'ージアミノー3, 3'ージヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'ージアミノー2, 2'ージヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'ージアミノー2, 2', 5, 5'ーテトラヒドロキシジフェニルエーテル等のヒドロキシジフェニルエーテル化合物；3, 3'ージアミノー4, 4'ージヒドロキシジフェニルスルフォン、4, 4'ージアミノー3, 3'ージヒドロキシジフェニルスルフォン、4, 4'ージアミノー2, 2'ージヒドロキシジフェニルスルフォン、4, 4'ージアミノー2, 2', 5, 5'ーテトラヒドロキシジフェニルスルフォン等のジフェニルスルフォン化合物；2, 2ービス[4ー(4ーアミノー3ーヒドロキシフェノキシ)フェニル]プロパン等のビス[(ヒドロキシフェニル)フェニル]アルカン化合物類；4, 4'ービス(4ーアミノー3ーヒドロキシフェノキシ)ビフェニル等のビス(ヒドロキシフェノキシ)ビフェニル化合物類；2, 2ービス[4ー(4ーアミノー3ーヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルフォン等のビス[(ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルフォン化合物；3, 5ージアミノ安息香酸等のジアミノ安息香酸類；および4, 4'ージアミノー3, 3'ージヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'ージアミノー2, 2'ージヒドロキシジフェニルメタン、2, 2ービス[3ーアミノー4ーカルボキシフェニル]プロパン、4, 4'ービス(4ーアミノー3ーヒドロキシフェノキシ)

ビフェニル等のビス（ヒドロキシフェノキシ）ビフェニル化合物類。

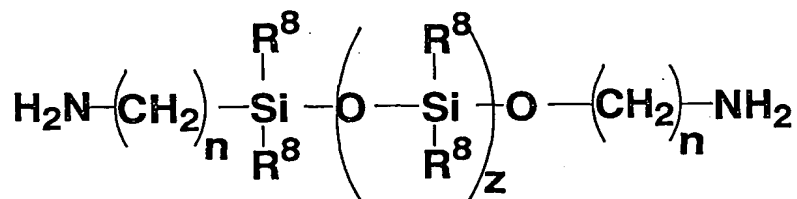
また、フィルムの柔軟性の確保のため弾性率を下げる点から、本発明の感光性樹脂組成物の可溶性ポリイミドには、さらに、一般式（２）



一般式（２）

（但し、式中 $\text{R}^6$ は４価の有機基、 $\text{R}^7$ は２価の有機基、 $\text{R}^8$ は１価の有機基、 $x$ は１以上の整数、 $y$ は１以上の整数、 $z$ は１から４０の整数、 $n$ は１から５の整数を示す。）で表される構造を含んでもよい。

上記一般式（２）で表されるポリイミドを含むには、下記一般式（３）



一般式（３）

（式中、 $\text{R}^8$ は、炭素数１～１２のアルキル基、フェニル基、メトキシ基を、 $z$ は１～４０の整数を、 $n$ は、各々独立して１～２０の整数を示す。）から選ばれるシロキサンジアミンを用いる。

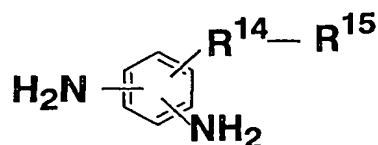
このようなシロキサンジアミンを用いると柔軟性および溶解性の高い可溶性イミドが得られるため好適である。上記一般式（３）の化合物の $\text{R}^1$ の好ましい例としてメチル基、エチル基、およびフェニル基をあげることができ、さらに好ましくはメチル基である。 $n$ は２～１０であることが好ましく、特に２～５である

ことが好ましい。zは4～30であることが好ましく、さらに好ましくは5～20、特に好ましくは8～15である。このなかでzの値の範囲が物性に与える影響が大きく、zの値が小さいと、得られたポリイミドの可撓性が乏しくなり、また大きすぎるとポリイミド耐熱性が損なわれる傾向にある。

また、上記一般式(3)で表されるシロキサンジアミンは、フィルムの弾性率を下げるために、全アミン中、5～95モル%用いることが好ましい。5モル%より少ないと添加する効果が不十分であり、95モル%より多いと、フィルムが柔らかくなりすぎて熱膨張が大きくなる傾向がある。上記シロキサンジアミンは、原料として用いられる全ジアミン中、5～70モル%の割合で含有されることが好ましい。さらに好適には10～50モル%の割合で含有される。

上記以外の本発明の可溶性ポリイミドの原料となるジアミンとしては、ジアミンであれば特に限定されないが、例えば、次の化合物が挙げられる：p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノフェニルエタン、4,4'-ジアミノフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、3,5-ジアミノ-3'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3,5-ジアミノ-4'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、2,7-ジアミノフルオレン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-メチレン-ビス(2-クロロアニリン)、2,2',5,5'-テトラクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-5,5'-ジメトキシビフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロ

パン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)-ビフェニル、1, 3'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4, 4'-(*p*-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4'-(*m*-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]-オクタフルオロビフェニル等の芳香族ジアミン(ヘテロ環を有していない芳香族ジアミン)；ジアミノテトラフェニルチオフェン等のヘテロ環を有する芳香族ジアミン；および1, 1-メタキシリレンジアミン、1, 3-プロパングジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、イソフォロレンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6, 2, 1, 0<sup>2,7</sup>]-ウンデシレンジメチルジアミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)等の脂肪族ジアミンまたは脂環式ジアミン。上述の化合物の他、芳香族ジアミンとして次式一般式(8)で示されるステロイド基を有するフェニレンジアミン類もまた、利用される：



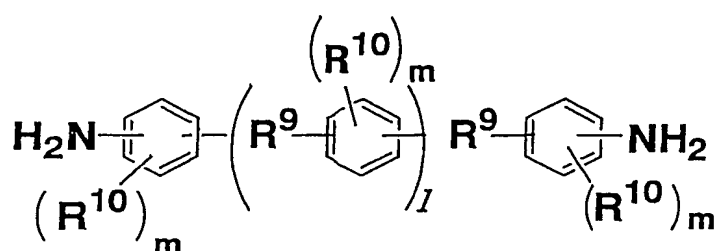
一般式(8)

で表わされるモノ置換フェニレンジアミン類(式中R<sup>14</sup>は、-O-, -COO-, -OCO-, -CONH-及び-CO-から選ばれる2価の有機基を示し、R<sup>15</sup>はステロイド骨格を有する1価の有機基を示す。)等の化合物を挙げることが

できる。これらのジアミン化合物は単独でまたは２種以上組み合わせて用いることができる。

芳香族ジアミンを用いる場合、その２個のアミノ基が芳香環上の*m*位（３位）に位置するようなジアミンを用いれば、*g*線および*i*線領域での可溶性イミド自体の光の吸収が小さくなる傾向にあり、感光性樹脂を設計する際に有利である。

また、耐熱性と可溶性のバランスをとることができる点から、下記一般式（４）



一般式（４）

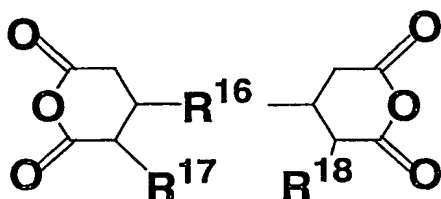
（式中、 $\text{R}^9$ は、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ を、 $\text{R}^{10}$ は、水素、ハロゲン、メトキシ基、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、または $\text{C}1\sim\text{C}5$ のアルキル基を、 $l$ は $0, 1, 2, 3, 4$ を、 $m$ は、 $0, 1, 2, 3$ を示す。）から選ばれるジアミンを用いることが好ましい。

また、上記一般式（４）で表されるジアミンは、得られるポリイミドの可溶性が高くなるという点から、全ジアミン中 $5\sim99$ モル％用いることが好ましい。さらに望ましくは、全ジアミン中 $10\sim70$ モル％である。

可溶性ポリイミド（Ａ）の原料として用いられる酸二無水物は特に限定されないが、例えば次の化合物が用いられる： $2, 2'$ -ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、 $2, 2'$ -ビス（ $4$ -ヒドロキシフェニル）プロパンジベンゾエート- $3, 3', 4, 4'$ -テトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボ

ン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボルナン-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ビスクロ[2, 2, 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3, 3', 4, 4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4, 4'-ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物；および1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオン、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5

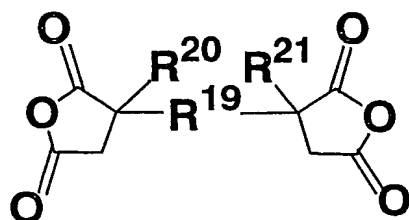
ー（テトラヒドロ－2，5－ジオキソ－3－フラニル）－ナフト〔1，2－c〕フラン－1，3－ジオン、1，3，3a，4，5，9b－ヘキサヒドロ－8－メチル－5－（テトラヒドロ－2，5－ジオキソ－3－フラニル）－ナフト〔1，2－c〕フラン－1，3－ジオン、下記一般式（9）で示される化合物：



一般式（9）

（式中 $R^{16}$ は芳香環を有する2価の有機基を示し、 $R^{17}$ および $R^{18}$ はそれぞれ水素原子またはアルキル基を示す。）

下記一般式（10）



一般式（10）

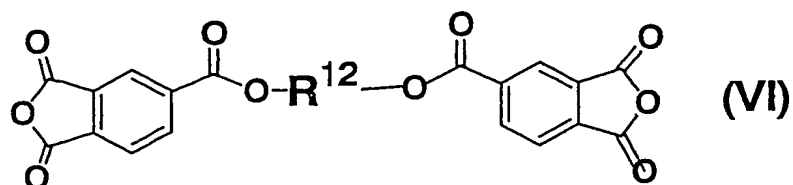
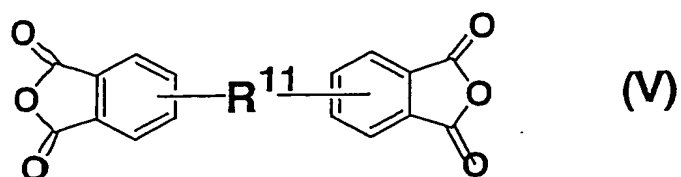
（式中 $R^{19}$ は芳香環を有する2価の有機基を示し、 $R^{20}$ および $R^{21}$ はそれぞれ水素原子またはアルキル基を示す。）

で表される化合物等の芳香環を有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物等を挙げることができる。これらの酸二無水物の中でも、芳香環を1～6個有する酸二無水物または脂環式の酸二無水物を用いることが、耐熱性の点から好ましい。これらのテトラカルボン酸二無水物は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

また、耐熱性と可溶性とのバランス、および機械特性を高次元で発現させるた

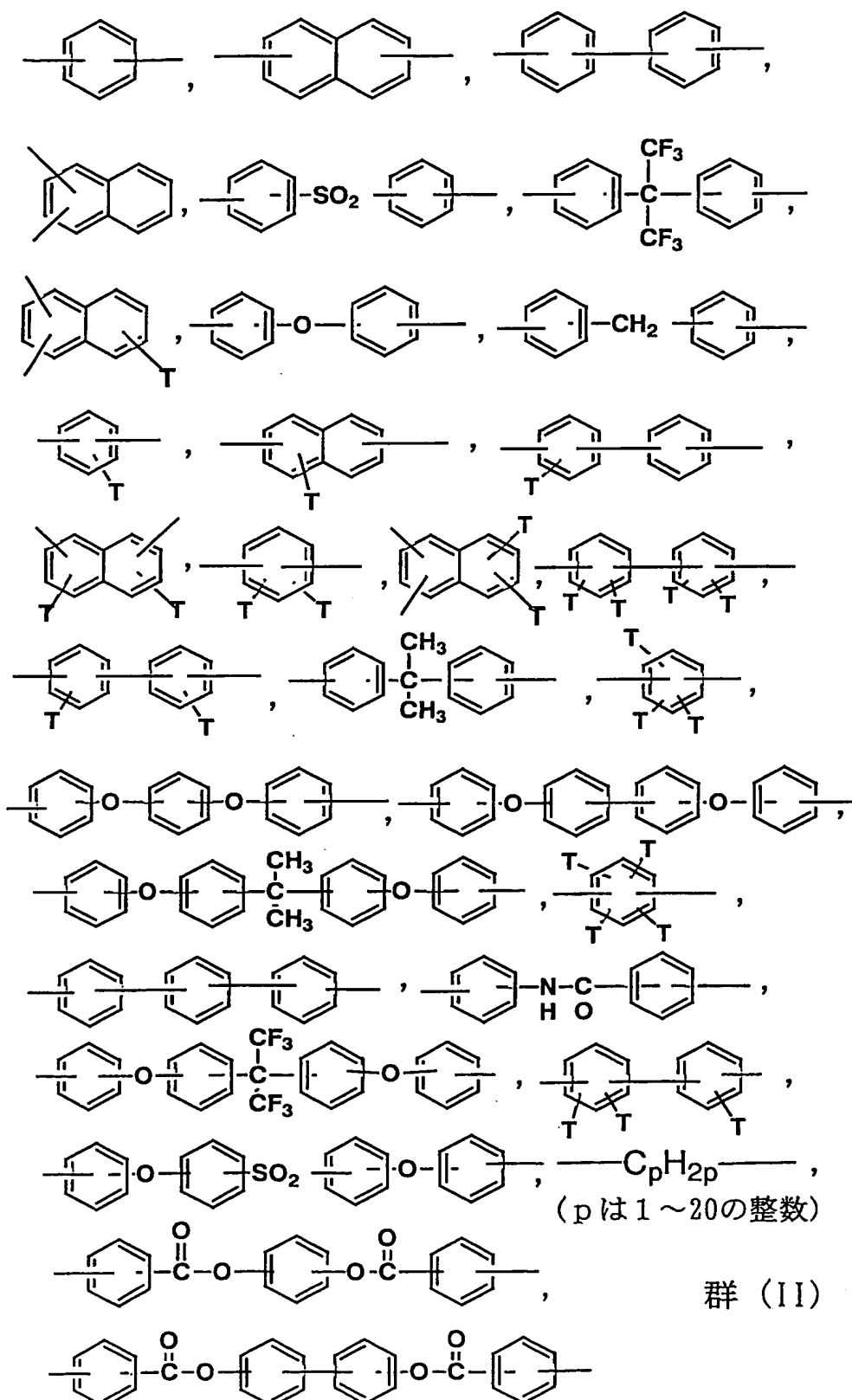


めには、下記一般式(5)、一般式(6)



(式中、 $R^{11}$ は、 $-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ を、 $R^{12}$ は、2価の有機基を表す。)

特に、溶解性を得るためには、2, 2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を酸二無水物の一部として用いることが好ましい。特に、上記 $R^{16}$ は、 $-CH_2C(CH_3)_2-$ 、 $-C_nH_{2n}-$ ( $n$ は、1~20の整数である)、および $R^{12}$ は、下記(II)群



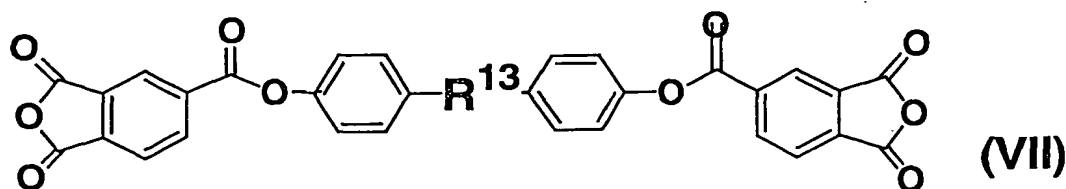
群 (II)

(Tは、H、F、Cl、Br、I、MeO-、炭素数1~20のアルキル基を表す)

からなる群 (I I) から選択される二価の有機基であることが好ましい。

上記 (I I) 群で表される化合物は、得られるポリイミドの溶解性が高くなるという点から、全酸二無水物中 10～100 モル%であることが好ましい。

特に、有機溶媒への溶解性の高いポリイミドを得るためにさらに好ましくは、下記一般式 (7)



(式中、 $R^{13}$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ である。)

の構造で表されるような、芳香環を 4 つ持つエステル酸二無水物を一部用いることが望ましい。

本発明の感光性樹脂組成物に含有される可溶性ポリイミドは、その前駆体であるポリアミド酸からイミド化を経て製造され得る。ポリアミド酸は、有機溶剤中ジアミンと酸二無水物と反応させることにより得られる。このポリアミド酸は、例えば、アルゴン、窒素等の不活性雰囲気中において、ジアミンを有機溶媒中に溶解あるいは、スラリー状に拡散させ、酸二無水物を有機溶媒に溶解、スラリー状に拡散させた状態、あるいは固体の状態に添加する。

この場合上述したジアミン 1 種と酸二無水物 1 種とが実質上等モルであれば、酸成分 1 種・ジアミン成分 1 種のポリアミド酸になる。また、それぞれ 2 種以上の酸二無水物成分及びジアミン成分を用い、ジアミン成分全量と酸 2 無水物成分全量のモル比を実質上等モルに調整してポリアミド酸共重合体を任意に得ることができる。

例えば、ジアミン成分 1 及びジアミン成分 2 を有機極性溶媒中に先に加えておき、ついで酸二無水物成分を加えて、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよ

い。また、ジアミン成分-1を有機極性溶媒中に先に加えておき、酸二無水物成分を加え、しばらく攪拌してからジアミン成分-2を加え、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。もしくは、酸二無水物成分を有機極性溶媒中に先に加えておき、ジアミン成分-1を加え、しばらく攪拌してからジアミン成分-2を加え、さらにしばらく攪拌してからジアミン成分-3を加えて、ポリアミド酸重合体の溶液としてもよい。

上記の添加方法を逆にし、酸二無水物を先に加え、ジアミン成分を後に加えるようにしても実質上は同じである。

上記ポリアミド酸の合成時の反応温度は、 $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $90^{\circ}\text{C}$ が望ましい。反応時間は30分から24時間程度である。得られるポリアミド酸の平均分子量（重量平均分子量）は5,000～1,000,000であることが望ましい。平均分子量が5,000未満の場合は、ポリイミド酸から得られる可溶性ポリイミドの分子量が低くなる。そのような可溶性ポリイミドを含む感光性樹脂組成物を用いると、例えば、得られるドライフィルムレジストがそれ自体脆くなる傾向にある。他方、分子量が1,000,000を超えるとポリアミド酸を含む溶液（ワニス）の粘度が高くなりすぎ取扱いが難しくなる傾向にある。

ここでポリアミド酸の生成反応に使用される有機極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-, m-, またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジオキソラン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトンなどをあげることができ、これらを単独または混合物として用いるのが望ましいが、更にはキ

シレン、トルエンのような芳香族炭化水素も使用可能である。溶媒は、ポリアミド酸を溶解するものであれば特に限定されない。ポリアミド酸を合成し、その後、このポリアミド酸の溶液を加熱減圧して、溶媒の除去とイミド化を同時に行うので、ポリアミド酸を溶解し、なるべく沸点の低いものを選択することが、工程上有利である。次に、ポリアミド酸をイミド化する工程について説明する。

上記得られたポリアミド酸は、脱水反応によりポリイミドに変換される。イミド化の方法は特に限定されないが、上記ポリアミド酸の合成を行なった反応混合物を減圧下で加熱する方法が、好適に採用される。この方法によれば、イミド化により生成する水を積極的に系外に除去することができるため、水によるポリイミドの加水分解を抑えることが可能であり、分子量の低下を回避することができる。一般に、用いた原料の酸二無水物中に、加水分解により開環したテトラカルボン酸、あるいは酸二無水物の片方が加水開環したもの等が混入している場合があり、このような場合は、ポリアミド酸の重合反応が停止して、高分子量のポリイミドが得られない。しかし、上記減圧で加熱する方法を採用すると、加熱により開環した酸二無水物が再び閉環して酸二無水物となり、系内に残っているアミンと反応する。その際に、減圧条件下にあるため水が系内から効果的に除去されており、この水による加水分解が避けられる。従って、より高い分子量のポリイミドが得られる。

上記の他にも一般のイミド化方法のいずれもが採用され得る。例えば、上記ポリアミド酸の合成を行なった反応混合物に、トルエン、キシレン等の共沸溶媒を加え加熱し、イミド化を行なうと同時に共沸により水を除去する方法；および上記ポリアミド酸の合成を行なった反応混合物に、無水酢酸等の脂肪族酸二無水物と、トリエチルアミン、ピリジン、ピコリン、イソキノリン等の3級アミンとを加えて、イミド化を行なうと同時に脱水を行なう方法がある。

但し、前者の共沸による水の除去は、反応系に水が存在することとなるため、水による加水分解が生じる可能性がある。後者の化学的イミド化法は、生成する水を脂肪族酸二無水物が、脂肪族酸に変化することで化学的に取り除くため、加

水分分解という点では、前者の系に比べ有利である。しかし、系内に脂肪族酸二無水物および3級アミンが残るため、これらを取り除く工程が必要となる。これらの方法は上記のような問題点もあるため、目的に応じてイミド化の方法が選択される。上記減圧下で加熱する方法が特に好適に採用される。

減圧下で加熱するイミド化方法を採用する場合には、その加熱温度は、80～400℃であることが好ましい。このような温度でイミド化が効率よく行われる。好ましくは水が効率よく除かれる100℃以上、特に120℃以上の温度を採用することが好ましい。最高温度は、用いるポリイミドの熱分解温度以下に設定することが望ましい。通常、200～350℃程度でイミド化はほぼ完了するため、最高温度をこの程度にすることもできる。

反応系の圧力は、上記のように、低いことが好ましいが、上記加熱条件で、イミド化時に生成する水が効率よく除去される圧力であればよい。具体的には、系内の圧力は100～ $9.2 \times 10^4$  Pa、望ましくは、100～ $8.2 \times 10^4$  Pa、さらに望ましくは、1000～ $7.2 \times 10^4$  Paである。

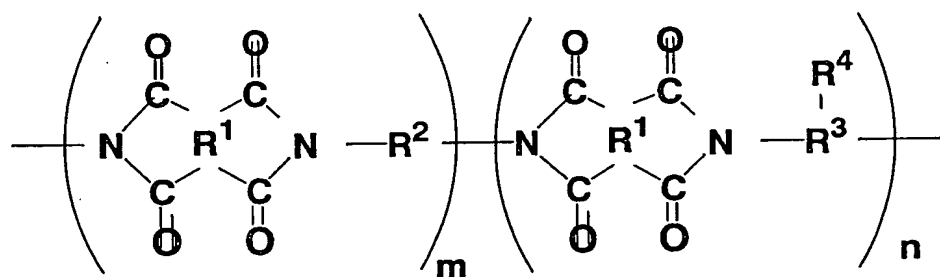
具体的には、本発明に用いられる可溶性ポリイミドは、例えば、ポリアミド酸溶液を減圧下で加熱乾燥して直接イミド化することにより有利に調製される。例えば、バッチ式の方法として、真空オープンを用いて、あるいは連続式の方法として、減圧装置の付随した2軸或いは3軸押出し機を用いてポリイミド化反応が達成される。これらの方式は、生産量により適宜選択される。ここでいう減圧装置の付随した2軸或いは3軸押出し機とは、熱可塑樹脂を加熱溶融押出しを行う、一般的な溶融押出し機に減圧して溶媒を除去する装置を付随させたものである。ポリアミド酸溶液が、このような押出し機により加熱・混練され、溶媒とイミド化時に生成した水が除去される。このようにして、可溶性ポリイミドが形成される。

また、本発明の感光性樹脂組成物は、上記の成分の他、各種の有機添加剤、有機あるいは無機のフィラー類、各種の強化材、各種有機溶媒等を複合することも可能である。

上記、水酸基および／またはカルボキシ基を有するポリイミドは、他の官能基を導入することができ、所望の特性を付与することができる。例えば、水酸基および／またはカルボキシ基を有するポリイミドとエポキシ基を有する化合物と反応させることにより得られるポリイミド（本発明ではエポキシ変性ポリイミドという）は、得られる組成物に、反応性・硬化性を付与することができるという点から好ましい。

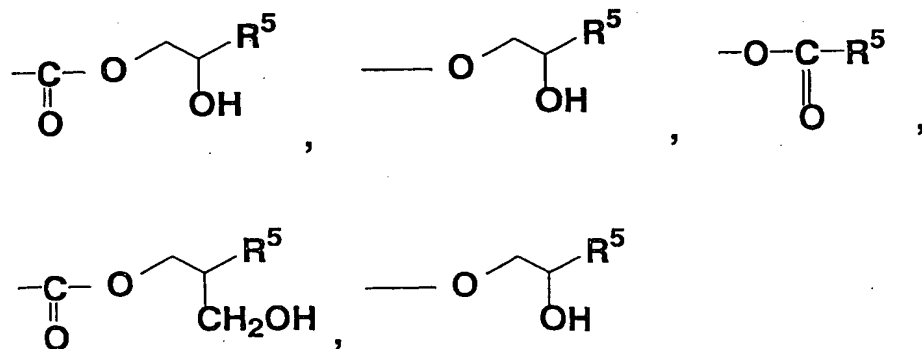
以下、エポキシ変性したポリイミドについて、説明する。エポキシ変性ポリイミドは、

下記一般式（１）



一般式（１）

（但し、式中 $\text{R}^1$ は４価の有機基、 $\text{R}^2$ は２価の有機基、 $\text{R}^3$ は３価の有機基、 $\text{R}^4$ は、カルボキシ基、水酸基または、下記群（Ⅰ）



（Ⅰ）

(式中R<sup>5</sup>は、エポキシ基、炭素-炭素三重結合、または炭素-炭素二重結合からなる群から選ばれる少なくとも一種以上を有する1価の有機基である)から選択される有機基である)で表される。

エポキシ変性ポリイミドは、前述の水酸基あるいはカルボキシ基を有する可溶性ポリイミドを有機溶媒に溶かし、エポキシ基を有する化合物と反応させることにより得ることができる。

エポキシ基を有する化合物は、エポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂、エポキシ基と2重結合あるいはエポキシ基と3重結合を有する化合物が好ましい。

エポキシ基を2個以上有するエポキシ樹脂とは、エポキシ基を分子内に2個以上持っていれば特に限定されないが、以下のように例示することができる。

例えば、エピコート828(油化シェル社製)等のビスフェノール樹脂、180S65(油化シェル社製)等のオルソクレゾールノボラック樹脂、157S70(油化シェル社製)等のビスフェノールAノボラック樹脂、1032H60(油化シェル社製)等のトリスヒドロキシフェニルメタンノボラック樹脂、ESN375等のナフタレンアラキルノボラック樹脂、テトラフェニロールエタン1031S(油化シェル社製)、YGD414S(東都化成)、トリスヒドロキシフェニルメタンEPN502H(日本化薬)、特殊ビスフェノールVG3101L(三井化学)、特殊ナフトールNC7000(日本化薬)、TETRAD-X、TETRAD-C(三菱瓦斯化学社製)等のグリシジルアミン型樹脂などがあげられる。

エポキシ基と2重結合を有する化合物とは、エポキシ基と二重結合を分子内に持っていれば特に限定されないが、アリルグリシジルエーテル・グリシジルアクリレート・グリシジルメタクリレート・グリシジルビニルエーテル等を例示することができる。

エポキシ基と3重結合を有する化合物とは、エポキシ基と3重結合を分子内に持っていれば特に限定されないが、プロパギルグリシジルエーテル・グリシジルプロピオレート・エチニルグリシジルエーテル等を例示することができる。



反応に用いられる溶媒は、エポキシ基と反応せず、水酸基あるいはカルボキシ基を有するポリイミドを溶解するものであれば特に限定されない。例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、メタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール系溶媒、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトン等、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素も使用可能である。これらを単独または混合物として使用することができる。

その後、溶媒の除去を行うので、水酸基あるいはカルボキシ基を有する熱可塑性ポリイミドを溶解し、なるべく沸点の低いものを選択することが、工程上有利である。

反応温度は、エポキシ基と水酸基・カルボキシ基とが反応する40℃以上130℃以下の温度で行うことが望ましい。特にエポキシ基と2重結合或いは、エポキシ基と3重結合を有する化合物については、2重結合・3重結合が熱により分解或いは架橋しない程度の温度で反応させることが望ましい。具体的には、40℃以上100℃以下、さらに望ましくは、50℃以上80℃以下である。反応時間は、数分程度から15時間程度である。

このようにして、エポキシ変性ポリイミドの溶液を得ることができる。銅箔との接着性や現像性を上げるために、このエポキシ変性ポリイミド溶液に、適宜、エポキシ樹脂、アクリル樹脂等の熱硬化性樹脂や、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート等の熱可塑性樹脂を混ぜてもよい。

また、エポキシ樹脂以外の熱硬化性樹脂と混合しても、良好な物性が得られるため混合してもよい。ここで用いられる熱硬化性樹脂としては、ビスマレイミド・ビスアリルナジイミド・フェノール樹脂・シアナート樹脂等があげられる。

このエポキシ変性ポリイミド溶液を、接合する部分に直接塗布・乾燥して用いてもよいし、塗布乾燥して、シート状にして用いてもよい。

これらの乾燥条件は、残存するエポキシ基・2重結合・3重結合が熱によって開環したり分解・架橋したりしない程度の低めの温度条件で行うことが望ましい。

本発明のエポキシ変性ポリイミドと、通常のエポキシ樹脂の硬化剤と混合すれば、よい物性の硬化物が得られるため望ましい。エポキシ樹脂の硬化剤であれば、アミン系・イミダゾール系・酸無水物系・酸系どのような系を用いてもよいし、種々のカップリング剤を混合してもよい。また、エポキシ変性ポリイミド以外の可溶性ポリイミドを用いてもよい。

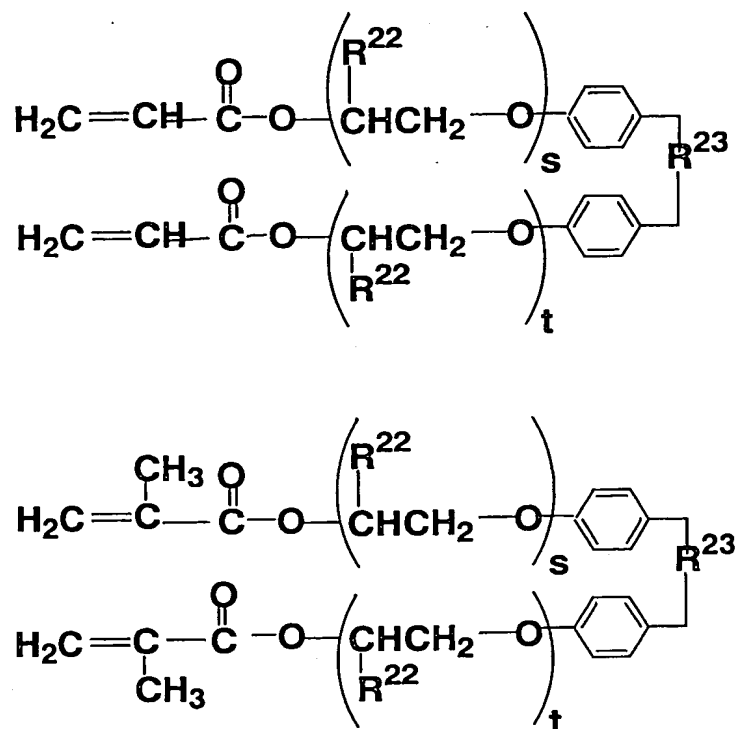
上記のようにして得られた可溶性ポリイミドのガラス転移温度 $T_g$ は、高ければ高いほど望ましいが、溶解性と硬化物の物性バランスから、 $100\sim300^{\circ}\text{C}$ であり、望ましくは、 $120\sim300^{\circ}\text{C}$ 、さらに望ましくは、 $140\sim280^{\circ}\text{C}$ である。

本発明の感光性樹脂組成物に含有される(B)成分は、炭素—炭素2重結合を有する共重合モノマーであり、さらには、多官能(メタ)アクリル系化合物および/またはその類似体でなる多官能(メタ)アクリル系化合物類であることが好ましい。「多官能(メタ)アクリル系化合物」とは、多官能アクリル系化合物および多官能メタクリル系化合物のうちの少なくとも1種を指している。この多官能アクリル系化合物とは、少なくとも2個のアクリロイル基( $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$ )を有する化合物であり、多官能メタクリル系化合物とは、一分子中に、  
—( $\text{CHR}-\text{CH}_2-\text{O}$ )—で示す繰り返し単位(ただし、Rは、水素もしくはメチル基、もしくはエチル基)を4個以上40個以下持つような構造の化合物である。このような化合物を選ぶことにより、硬化前のモノマーがアルカリ水溶液に溶解しやすく、露光部の樹脂は硬化し、未露光部の樹脂はアルカリ水溶液によりすみやかに溶解除去されるため、短時間で良好な解像度を付与することができる。

アルカリ水溶液へ溶解しやすい構造の、ジ(メタ)アクリレート化合物として

は、

一般式 (11) :



一般式 (11)

(ただし、式中 $\text{R}^{22}$ は水素もしくはメチル基、もしくはエチル基、 $\text{R}^{23}$ は2価の有機基、 $s$ および $t$ は2から40までの整数)

で表されるような、芳香環を二つ有するジ(メタ)アクリレート化合物であることが好ましい。一般式(11)において $s$ および $t$ が0もしくは1であると、組成物のアルカリ水溶液への溶解性に劣り、良好な現像性を持つことができなくなる傾向にあり、 $s$ および $t$ が41以上の化合物は材料の入手が困難である。

望ましくは、(B)成分として、一般式(11)において $s$ および $t$ が2から10であるジ(メタ)アクリレート化合物と、一般式(11)において $s$ および $t$ が11から20であるジ(メタ)アクリレート化合物を混合して用いることが好ましい。さらに望ましくは、一般式(11)において $s$ および $t$ が2から5であ

るジ(メタ)アクリレート化合物と、一般式(11)においてsおよびtが1から16であるジ(メタ)アクリレート化合物を混合して用いることが好ましい。

その混合比は、前者1重量部に対して後者0.1~100重量部であることが望ましい。一般式(11)においてmおよびnが2から10であるジ(メタ)アクリレート化合物のみを用いると、組成物のアルカリ水溶液への溶解性に劣り、良好な現像性を持つことができなくなる傾向がある。

なお、(B)成分として、上記一般式(11)に示す化合物を1種類用いても良いし、2種類以上の化合物を混合して用いてもよい。

上記多官能(メタ)アクリル系化合物類(B)としては、次の化合物が挙げられるが、これらの化合物に限定されない：ビスフェノールF EO変性ジアクリレート(n=2~50)(EOはエチレンオキサイド、nはエチレンオキサイドの付加モル数；以下同様)、ビスフェノールA EO変性ジアクリレート(n=2~50)、ビスフェノールS EO変性ジアクリレート(n=2~50)、ビスフェノールF EO変性ジメタアクリレート(n=2~50)、ビスフェノールS EO変性ジメタアクリレート(n=2~50)、ビスフェノールA EO変性ジメタアクリレート(n=2~50)、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールプロパンテトラアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、 $\beta$ -メタクリロイルオキシエ

チルハイドロジェンフタレート、 $\beta$ -メタクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ステア rilメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート、 $\beta$ -アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、ラウリルアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2-ヒドロキシ1, 3-ジメタクリロイルオキシプロパン、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2-ヒドロキシ1-アクリロイルオキシ3-メタクリロイルオキシプロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコールアクリレート、1-アクリロイルオキシプロピル-2-フタレート、イソステア rilアクリレート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルアクリレート、ノニルフェノキシエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、2, 2-水添ビスフェノールA EO変性ジアクリレート (n=2~50)、ビスフェノールA PO変性ジアクリレート (n=2~

50)(POはプロピレンオキサイド、nはプロピレンオキサイドの付加モル数)、  
2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタスリトールテトラアクリレート、プロポキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート、イソシアヌル酸トリアリル、グリシジルメタクリレート、グリシジリアルルエーテル、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、トリアリル1, 3, 5-ベンゼンカルボキシレート、トリアリルアミン、トリアリルシトレート、トリアリルフォスフェート、アロバルピタール、ジアリルアミン、ジアリルジメチルシラン、ジアリルジスルフィド、ジアリルエーテル、ジアリルシアヌレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、1, 3-ジアリロキシ-2-プロパノール、ジアリルスルフィド、ジアリルマレエート、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールジメタクリレート、4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシジアクリレートなど。これらの多官能（メタ）アクリル系化合物類（B）は、1種類の化合物であってもよく、数種を混合して用いてもよい。

本発明の感光性樹脂組成物から得られる感光性フィルムの柔軟性を発現することができるという点からは、上記多官能（メタ）アクリル系化合物類（B）としては、ビスフェノールF EO変性ジアクリレート、ビスフェノールA EO変性ジアクリレート、ビスフェノールS EO変性ジアクリレート、ビスフェノールF EO変性ジメタアクリレート、ビスフェノールA EO変性ジメタアクリレート、ビスフェノールS EO変性ジメタアクリレートなどを用いるのが好ましい。特に、ジアクリレートあるいはジメタアクリレートの一分子中に含まれるEOの繰り返し単位が、2～50、特に4～40の範囲である化合物が好ましい。EOの繰り返し単位により、アルカリ水溶液への溶解性が向上するため、得られる樹脂組成物の露光後の現像時間が短縮され、解像度も高くなる。50を超える

と、得られる樹脂組成物の耐熱性が悪くなる傾向にある。

上記（Ｂ）成分は、本発明の上記可溶性ポリイミド（Ａ）１００重量部に対し、１～２００重量部含有されることが好ましい。１重量部より少ないと圧着可能温度が高く、かつ解像度が悪くなる傾向にあり、２００重量部より多いとＢステージ状態のフィルムにベタツキが見られ、熱圧着時の樹脂がしみ出しやすくなり、硬化物が脆くなる傾向にある。好ましくは、２０～１００重量部の範囲であり、さらに望ましくは、５０～８０重量部である。

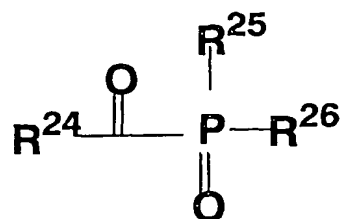
さらに望ましくは、５０～１５０重量部である。（ＳＧＡ３９１８）

特に、前記（Ａ）成分を（Ａ）および（Ｂ）の合計重量を１００重量部として３０～９０重量部、かつ前記（Ｂ）成分を（Ａ）および（Ｂ）の合計重量を１００重量部として１０～７０重量部含有するように混合することが好ましい。

これらの混合比率を変化させることにより、感光性フィルムの耐熱性や圧着可能温度を調整することができる。

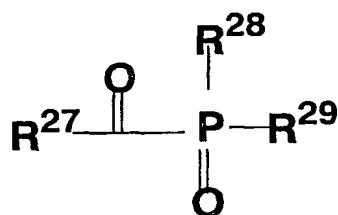
本発明の感光性樹脂組成物は、上記（Ａ）成分、（Ｂ）成分のほか、さらに（Ｃ）光反応開始剤および／または増感剤を必須成分としてもよい。

（Ｃ）成分の光反応開始剤としては、特に限定されない。光によりｇ線程度の長波長の光によりラジカルを発生する化合物が好適に用いられる。特に、ｇ線およびｉ線のうちの少なくとも一方によるラジカル発生能を有することが、好ましい。そのような化合物としては、３，３′，４，４′－テトラ（ｔ－ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、下記一般式（１２）および（１３）で表されるアシルフォスフィンオキシド化合物などが挙げられる。さらに、一般に使用されている増感剤、あるいはこの増感剤と光重合助剤との組み合わせも上記光反応開始剤（Ｃ）として使用することが可能である。光反応開始剤（Ｃ）により発生したラジカルは、二重結合を有する反応基（ビニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基等）と反応する。そのため、多官能（メタ）アクリル系化合物類（Ｂ）の重合反応が進行し架橋が促進される。



一般式 (12)

(式中、 $\text{R}^{24}$ は、 $\text{C}_6\text{H}_5-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ 、または $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-$ を示し、 $\text{R}^{25}$ および $\text{R}^{26}$ は、各々独立して $\text{C}_6\text{H}_5-$ 、メトキシ、エトキシ、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-$ 、または $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-$ を示す。)



一般式 (13)

(式中、 $\text{R}^{27}$ および $\text{R}^{28}$ は、各々独立して $\text{C}_6\text{H}_5-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-$ 、 $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ 、または $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2-$ を示し、 $\text{R}^{29}$ は、 $\text{C}_6\text{H}_5-$ 、メトキシ、エトキシ、 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)-$ 、または $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3-$ を示す。)

一般式 (12) で表されるアシルフォスフィンオキシドは、2個のラジカルを発生し、一般式 (13) で表されるアシルフォスフィンオキシドは、 $\alpha$ 開裂により、4個のラジカルを発生する。一般式 (13) で表されるアシルフォスフィンオキシドが特に好ましい。

エポキシ変性ポリイミドの場合、ポリイミド樹脂の側鎖に付けたエポキシ基を



硬化させるためには、以上のようなラジカル発生剤の替わりに、光カチオン発生剤を用いてもよい。例えば、ジメトキシアントラキノンスルホン酸のジフェニルヨードニウム塩等のジフェニルヨードニウム塩類・トリフェニルスルフォニウム塩類・ピリリニウム塩類、トリフェニルオニウム塩類・ジアゾニウム塩類等を例示することができる。この際、カチオン硬化性の高い脂環式エポキシやビニルエーテル化合物を混合することが好ましい。

もしくは、側鎖に付けたエポキシ基を硬化させるために、光塩基発生剤を用いてもよい。例えば、ニトロベンジルアルコールやジニトロベンジルアルコールとイソシアナートの反応により得られるウレタン化合物、或いはニトロ-1-フェニルエチルアルコールやジニトロ-1-フェニルエチルアルコールとイソシアナートの反応により得られるウレタン化合物、ジメトキシ-2-フェニル-2-プロパノールとイソシアナートの反応により得られるウレタン化合物等が例示できる。

また、ラジカル開始剤として種々のパーオキサイドを下記の増感剤と組み合わせて用いることができる。特に3, 3', 4, 4'-テトラ(tert-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンと以下の増感剤との組み合わせが特に好ましい。

増感剤としては、次の化合物が挙げられるが、これらに限定されない：ミヒラ-1-ケトン、ビス-4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、ベンゾフェノン、カンファーキノン、ベンジル、4, 4'-ジメチルアミノベンジル、3, 5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ビス(ジメチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-エチル-4-ピペリドン、3, 3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、リボフラビンテトラブチレート、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、3, 5-ジメチルチオキサントン、3, 5-ジイソプロピルチオキサントン、1-フェニル-2-(エトキシカ

ルボニル) オキシイミノプロパン-1-オン、ベンゾインエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンズアントロン、5-ニトロアセナフテン、2-ニトロフルオレン、アントロン、1, 2-ベンズアントラキノン、1-フェニル-5-メルカプト-1H-テトラゾール、チオキサンテン-9-オン、10-チオキサンテノン、3-アセチルインドール、2, 6-ジ(p++-ジメチルアミノベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジメチルアミノベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジエチルアミノベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-ジエチルアミノベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、4, 6-ジメチル-7-エチルアミノクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、7-ジエチルアミノ-3-(1-メチルベンゾイミダゾリル)クマリン、3-(2-ベンゾイミダゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンゾオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、4-(p-ジメチルアミノスチリル)キノリン、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ゼンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)-3, 3-ジメチル-3H-インドールなど。

(C) 光反応開始剤および/または増感剤は、可溶性ポリイミド樹脂(A) 100重量部に対し、好ましくは0.1~50重量部の割合で組成物中に含有され、さらに好ましくは0.3~20重量部の割合で含有される。0.1~50重量部の範囲を逸脱すると、増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響を及ぼすことがある。増感剤としては、1種類の化合物を用いても良いし、数種を混合して用いてもよい。

上記光重合助剤は、本発明の感光性樹脂組成物の感光感度を高めるために用いられる。光重合助剤としては、次の化合物が挙げられるが、これらに限定されない: 4-ジエチルアミノエチルベンゾエート、4-ジメチルアミノエチルベンゾエート、4-ジエチルアミノプロピルベンゾエート、4-ジメチルアミノプロピ

ルベンゾエート、4-ジメチルアミノイソアミルベンゾエート、N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-(4-シアノフェニル)グリシン、4-ジメチルアミノベンゾニトリル、エチレングリコールジチオグリコレート、エチレングリコールジ(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールプロパンチオグリコレート、トリメチロールプロパントリ(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラ(3-メルカプトプロピオネート)、トリメチロールエタントリチオグリコレート、トリメチロールプロパントリチオグリコレート、トリメチロールエタントリ(3-メルカプトプロピオネート)、ジペンタエリスリトールヘキサ(3-メルカプトプロピオネート)、チオグリコール酸、 $\alpha$ -メルカプトプロピオン酸、 $\epsilon$ -ブチルペルオキシベンゾエート、 $\epsilon$ -ブチルペルオキシメトキシベンゾエート、 $\epsilon$ -ブチルペルオキシニトロベンゾエート、 $\epsilon$ -ブチルペルオキシエチルベンゾエート、フェニルイソプロピルペルオキシベンゾエート、ジ $\epsilon$ -ブチルジペルオキシイソフタレート、トリ $\epsilon$ -ブチルトリペルオキシトリメリテート、トリ $\epsilon$ -ブチルトリペルオキシトリメリテート、テトラ $\epsilon$ -ブチルテトラペルオキシピロメリテート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、3, 3', 4, 4'-テトラ( $\epsilon$ -ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4'-テトラ( $\epsilon$ -アミルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ( $\epsilon$ -ヘキシルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-ヒドロキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-カルボキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-メトキシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-ヒドロキシメチルシクロヘキサノン、3, 5-ジ(p-アジドベンザル)-1-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ(p-アジドベンザル)-4-ピペリドン、3, 5-ジ(p-アジドベンザル)-N-アセチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ(p-アジドベンザル)-N-メトキシカルボニル-4-ピペリドン、2, 6-ジ(p-アジドベンザル)-4-ヒドロキ

シシクロヘキサノン、2, 6-ジ(m-アジドベンザル)-4-カルボキシシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(m-アジドベンザル)-4-メトキシシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(m-アジドベンザル)-4-ヒドロキシメチルシシクロヘキサノン、3, 5-ジ(m-アジドベンザル)-N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ(m-アジドベンザル)-4-ピペリドン、3, 5-ジ(m-アジドベンザル)-N-アセチル-4-ピペリドン、3, 5-ジ(m-アジドベンザル)-N-メトキシカルボニル-4-ピペリドン、2, 6-ジ(p-アジドシンナミリデン)-4-ヒドロキシシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-アジドシンナミリデン)-4-カルボキシシシクロヘキサノン、2, 6-ジ(p-アジドシンナミリデン)-4-シシクロヘキサノン、3, 5-ジ(p-アジドシンナミリデン)-N-メチル-4-ピペリドン、4, 4'-ジアジドカルコン、3, 3'-ジアジドカルコン、3, 4'-ジアジドカルコン、4, 3'-ジアジドカルコン、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(o-アセチル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(o-n-プロピルカルボニル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム、1, 3-ジフェニル-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(o-フェニルオキシカルボニル)オキシム、1, 3-ビス(p-メチルフェニル)-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム、1, 3-ビス(p-メトキシフェニル)-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-(p-メトキシフェニル)-3-(p-ニトロフェニル)-1, 2, 3-プロパントリオン-2-(o-フェニルオキシカルボニル)オキシムなど。上記以外のタイプの助剤として、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミンなどのトリアルキルアミン類を含有させることも可能である。これらの光重合助剤としては、1種類の化合物を用いてもよいし、数種を混合し

てもよい。

光重合助剤は、可溶性ポリイミド（A）100重量部に対し、好ましくは0.1～50重量部の割合で組成物中に含有され、さらに好ましくは0.3～20重量部の割合で含有される。0.1～50重量部の範囲を逸脱すると、目的とする増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響をおよぼすことがある。

特には、光反応開始剤および増感剤の総重量は、本発明の（A）成分および（B）成分の合計重量を100重量部として、0.01～10重量部配合すること好ましく、0.03～5重量部とすることが、さらに好ましい。0.01～10重量部の範囲を逸脱すると、増感効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響を及ぼしたりする場合がある。

本発明の感光性樹脂組成物は、上記可溶性ポリイミド（A）、多官能（メタ）アクリル系化合物類（B）、および（C）光反応開始剤を含有し、必要に応じて上記増感剤および光重合助剤、さらにその他の種々の成分を含有する。光重合助剤として1種類の化合物を用いてもよいし、数種類を混合してもよい。

また、本発明の組成物は、実用に供しうる感光感度を達成するため、上述の増感剤・光重合助剤に加えて、さらに（B）成分以外に別の共重合モノマーを含んでもよい。共重合モノマーは、炭素－炭素二重結合を有する化合物であり、光重合を容易にする。

共重合モノマーとしては、ジビニルベンゼン、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、テトラメチロールプロパンテトラアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリト

ールヘキサメタクリレート、テトラメチロールプロパンテトラメタクリレート、  
テトラエチレングリコールジメタクリレート、メトキシジエチレングリコールメ  
タクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、 $\beta$ -メタクロ  
イルオキシエチルハイドロジェンフタレート、 $\beta$ -メタクロイルオキシエチルハ  
イドロジェンサクシネート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクレート  
、ステアリルメタクレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシジエチ  
レングリコールアクリレート、フェノキシポリエチレングリコールアクリレート  
、 $\beta$ -アクリロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、ラウリルアクリ  
レート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタク  
レート、トリエチレングリコールジメタクレート、ポリエチレングリコールジメ  
タクレート、1, 3-ブチレングリコールジメタクレート、1, 6-ヘキサンジ  
オールジメタクレート、ネオペンチルグリコールジメタクレート、ポリプロピレ  
ングリコールジメタクレート、2-ヒドロキシ1, 3ジメタクロキシプロパン、  
2, 2-ビス[4-(メタクロキシエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メ  
タクロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(メ  
タクロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、ポリエチレングリコールジクリ  
レート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコール  
ジアクリレート、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロ  
パン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン  
、2-ヒドロキシ1-アクリロキシ3-メタクロキシプロパン、トリメチロール  
プロパントリメタクレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラ  
メチロールメタンテトラアクリレート、メトキシジプロピレングリコールメタク  
レート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリ  
エチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール  
アクリレート、1-アクリロイルオキシプロピル-2-フタレート、イソステア  
リルアクリレート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルアクリレート、ノニル  
フェノキシエチレングリコールアクリレート、ポリプロピレングリコールジメタ

クレート、1, 4-ブタンジオールジメタクレート、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールジメタクレート、1, 6-メキサンジオールジメタクレート、1, 9-ノナンジオールメタクレート、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジメタクレート、1, 4-シクロヘキサンジメタノールジメタクレート、ジブロピレングリコールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、2, 2-水添ビス[4-(アクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(アクリロキシ・ポリプロポキシ)フェニル]プロパン、2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、エトキシ化トチメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トチメチロールプロパントリアクリレート、イソシアヌル酸トリ(エタンアクリレート)、ペンタスリトールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタスリトールテトラアクリレート、プロポキシ化ペンタスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート、イソシアヌル酸トリアリル、グリシジルメタクレート、グリシジリアルルエーテル、1, 3, 5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、トリアリル1, 3, 5-ベンゼンカルボキシレート、トリアリルアミン、トリアリルシトレート、トリアリルフォスフェート、5, 5-ジアリルバルビツル酸、ジアリルアミン、ジアリルジメチルシラン、ジアリルジスルフィド、ジアリルエーテル、ジアリルシアヌレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルテレフタレート、1, 3-ジアリロキシ-2-プロパノール、ジアリルスルフィドジアリルマレエート、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールジメタクレート、4, 4'-イソプロピリデンジフェノールジアクリレート等が好ましいが、これらに限定されない。架橋密度を向上するためには、特に2官能以上のモノマーを用いることが望ましい。

また、本発明の感光性カバレイ用組成物から得られるカバレイをフレキシブルプリント基板に積層した際の反りを軽減することができるという観点から、共重合モノマーとして、ビスフェノールF EO変性ジアクリレート、ビスフェノールA EO変性ジアクリレート、ビスフェノールS EO変性ジアクリレ

ートから選ばれる少なくとも一種以上のジアクリレートを用いるのが好ましい。

この共重合モノマーは、本発明のポリイミド100重量部に対し、1～200重量部配合することが好ましく、3～150重量部の範囲がさらに好ましい。1～200重量部の範囲を逸脱すると、目的とする効果が得られなかったり、現像性に好ましくない影響を及ぼすことがある。なお、共重合モノマーとして、1種類の化合物を用いても良いし、数種類を混合して用いてもよい。

上記その他の成分としては、上記可溶性ポリイミド(A)、および多官能(メタ)アクリル系化合物類(B)以外の樹脂、有機あるいは無機のフィラー類、強化材、カップリング剤、各種添加剤、有機溶媒などが挙げられる。

上記可溶性ポリイミド(A)および多官能(メタ)アクリル系化合物類(B)以外の樹脂としては、熱硬化性樹脂および熱可塑性樹脂が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、熱硬化性アクリル樹脂などが、熱可塑性樹脂としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネートなどが挙げられる。

上記エポキシ樹脂は、感光性樹脂組成物の接着性を向上させるために含有される。エポキシ樹脂の種類は特に限定されないが、次の化合物が挙げられる：エピコート828（油化シェル社製）等のビスフェノール樹脂；180S65（油化シェル社製）等のオルソクレゾールノボラック樹脂；157S70（油化シェル社製）等のビスフェノールAノボラック樹脂；1032H60（油化シェル社製）等のトリスヒドロキシフェニルメタンノボラック樹脂；ESN375等のナフタレンアラキルノボラック樹脂；テトラフェニロールエタン1031S（油化シェル社製）、YGD414S（東都化成）、トリスヒドロキシフェニルメタンEPN502H（日本化薬）、特殊ビスフェノールVG3101L（三井化学）、特殊ナフトールNC7000（日本化薬）、TETRAD-X、TETRAD-C（三菱瓦斯化学社製）等のグリシジルアミン型樹脂など。

エポキシ樹脂はまた、エポキシ基と2重結合または3重結合とを分子内に有する化合物、あるいは他の熱硬化性樹脂と混合して用いるのが好適である。そのよ



うな化合物としては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルビニルエーテル、プロパギルグリシジルエーテル、グリシジルプロピオレート、エチニルグリシジルエーテルなどを例示することができる。上記他の熱硬化性樹脂としては、ビスマレイミド、ビスアリルナジイミド、フェノール樹脂、シアナート樹脂等があげられる。

本発明の感光性樹脂組成物にエポキシ樹脂が含有される場合には、さらにエポキシ樹脂の硬化剤が含有されると、良好な物性の硬化物が得られる。そのような硬化剤は特に限定されないが、例えば、アミン系、イミダゾール系、酸無水物系、酸系の硬化剤が挙げられる。

本発明の感光性組成物は、有機溶媒を含有していてもよい。適当な有機溶媒に溶解した状態であれば、溶液（ワニス）状態で使用に供することができ、塗布乾燥する際に便利である。用いられる溶媒としては、溶解性の観点から非プロトン性極性溶媒が望ましい。具体的には、次の化合物が挙げられる：N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N-ベンジル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N-アセチル-ε-カプロラクタム、ジメチルイミダゾリジノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、γ-ブチロラクトン、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、塩化メチレンなど。これらは単独で用いても良いし、混合系として用いることも可能である。

この有機溶媒は、可溶性ポリイミド（A）の合成反応で用いた溶媒をそのまま残留させたものでもよく、単離後の可溶性ポリイミドに新たに添加したものでもよい。樹脂組成物溶液の塗布性を改善するために、トルエン、キシレン、ジエチルケトン、メトキシベンゼン、シクロペンタノン等の、上記以外の溶媒をポリマーの溶解性に悪影響を及ぼさない範囲で混合しても差し支えない。また、乾燥後のフィルム中にある程度の溶媒を残留させて、圧着可能温度を下げるために、沸点の低い溶媒と沸点の高い溶媒の両方を混合してもよい。

本発明の組成物に含有される可溶性ポリイミドは、有機溶媒に対する溶解性が良好であるため、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン系溶媒を始めとする沸点が120℃以下の溶媒に溶解させることができる。特に、酸二無水物の主成分として、2, 2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、上述の式(VI)で表されるエステル系の酸二無水物を用い、ジアミンとして、カルボキシ基を分子内に2個以上有するジアミンに加えて、m位にアミノ基を有する芳香族ジアミン、スルホン基を有するジアミン、一般式(3)で表されるシロキサンジアミンなどを用いて得られた可溶性ポリイミド(A)の溶解性は極めて高い。上記のような沸点が120℃以下の溶媒に溶解させることが可能であるため、感光性樹脂組成物をこのような溶媒に溶解させた溶液として塗布・乾燥すると、この乾燥の際、高温を必要としないため含有される(メタ)アクリル系化合物(B)の熱重合を防ぐことができる。

また、本発明の感光性樹脂組成物の熱硬化後分解開始温度は高く、通常300℃以上であり、320℃以上、さらには340℃以上も可能である。

さらに、硬化温度を200℃以下にすることが可能である。FPCの導体層は、主に銅が用いられる。200℃を超える温度に、銅を曝せば、徐々に銅の結晶構造が変化し、強度が低下する。従って、本発明の感光性組成物は、カバーレイフィルムとしてFPCに公的に用いられる。

また、本発明の感光性樹脂組成物は、硬化後の弾性率が、10~3000MPaでありうる。この範囲の弾性率を有することにより、カバーレイフィルムに用いた場合、カバーレイフィルムとベースフィルムの弾性率・熱膨張率のミスマッチによる応力の発生を緩和することができる。望ましくは、10~2500MPa、さらに好ましくは、10~2000MPaである。

さらに、本発明の感光性樹脂組成物は、硬化後、半田耐熱性(300℃)3分以上でありうる。このため、銅にラミネートし硬化した後の樹脂は、耐熱性を

有し、300℃の半田に3分間浸しても発泡や剥離などはまったく見られず、劣化しない。また、200℃の半田に対しては5分間以上浸しても、劣化は見られない。

さらに、本発明の感光性樹脂組成物は、硬化後の熱膨張係数が20ppm～500ppmでありうる。このため、例えば、カバーレイフィルムとして、銅にラミネートした場合、銅箔の熱膨張係数より若干大きくない、基板の反りが防止できる。硬化後の熱膨張係数は、望ましく、20～500ppmであり、更に望ましくは20～400ppmであり、最も望ましくは、20～300ppmである。

上記のように、本発明にかかる感光性樹脂組成物は、これが含有する(A)可溶性ポリイミドが有機溶媒に可溶であるため、感光性のソルダーレジストとして、用いることができる。例えば、感光性樹脂組成物溶液として、直接液レジストとして用いることもできる。また、キャストイングなどにより、容易にフィルム状に成形し、感光性フィルムとすることができ、感光性ドライフィルムレジストとして有用である。

ここでドライフィルムレジストには、大きく分けて、銅の回路を形成するためのエッチングレジストの役割を果たした後に最終的には剥離されるフィルム状フォトレジストと、プリント配線板などの回路の絶縁保護フィルムおよびフィルム状フォトレジストの二つの役割を果たす感光性カバーレイフィルムの2種類がある。本発明における、「カバーレイフィルム」とは、フィルム状フォトレジストおよび絶縁保護フィルムの二つの役割を果たすものである。

感光性フィルムを製造するに際しては、まず、(A)成分：可溶性ポリイミドと(B)成分：1分子中に芳香環を1個以上かつ炭素間二重結合を2個以上有する化合物、および(C)成分：光反応開始剤および/または増感剤を含む感光性樹脂組成物およびその他の成分を有機溶剤に均一に溶解する。ここで用いる有機溶剤は、感光性樹脂組成物を溶解する溶剤であればよく、例えば、ジオキソラン、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチ

ルケトンなどのケトン系溶剤、メチルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール系溶剤などが用いられる。これらの溶剤は単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。後に、溶媒の除去を行うので、(A)、(B)、(C)成分等を溶解し、なるべく沸点の低いものを選択することが、工程上有利である。

この得られた感光性樹脂組成物の溶液を、支持フィルムの上に均一に塗布し乾燥させて、フィルム状の感光性フィルムとする。これは、カバーレイフィルムとして用いることができる。この際、金属やPET等のフィルム等、支持体の上に塗布し、乾燥後、支持体より剥がして単独のフィルムの態様として取り扱ってもよい。また、図1に示すように、PET等のフィルム16の上に積層されたままの形態で用いられることもできる。感光性ポリイミド14の表面に保護フィルム16をラミネートした形態であってもよい。この感光性ポリイミド組成物の乾燥温度は、熱により多官能(メタ)アクリル化合物(B)が有する2重結合、あるいは組成物に含まれる他の化合物の2重結合、3重結合、エポキシ基などが反応して不活性化してしまわない温度範囲で行うことが望ましく、具体的には180℃以下、好ましくは150℃以下、さらには100℃以下である。また、乾燥温度は低い温度から段階的に上げていってもよい。乾燥時間は、含まれる溶媒の大部分が揮発し、塗布したワニスがフィルム化するのに十分な時間でよく、具体的には数分間から30分、さらに好ましくは数分間から15分間である。

本発明のカバーレイフィルムについて説明する。

通常、FPCの工程は、長尺のフィルムに接着剤塗布・乾燥・銅箔と連続ラミネートされ、生産性がよい。しかし、従来の技術でも述べたが、貼り合わせる前のカバーレイフィルムに回路の端子部や部品との接合部に一致する穴や窓を開ける加工をし、カバーレイフィルムの穴等を、FPCの端子部や部品との接合部に合わせる位置合わせはほとんど手作業に近く、しかも小さなワークサイズでバッチで張り合わせるため作業性及び位置精度が悪くまたコストもかかる問題があった。

本発明におけるカバーレイフィルムは、フィルム状として用い熱融着により容易にプリント基板の導体面と張り合わせることが可能である。特に、150℃以下の温度でラミネートでき、接着剤を介さずに直接にプリント基板に積層することが可能である。本発明の感光性樹脂組成物は、露光により容易に現像液に不溶化し、しかも未露光部分は現像液に対する溶解性が高い。このため、高精度でパターンが形成される。このように、作業効率よく、位置精度に優れたカバーレイフィルム積層基板を得ることができる。

図2に、本発明のカバーレイフィルムを用いたフレキシブルプリント基板の製造工程を示す。図2(a)(b)は、銅張積層板(CCL)と、本発明のPETフィルムと保護フィルムとの積層体の形態を有する感光性カバーレイフィルムとを張り合わせる工程である。この工程は、予め銅箔等の導電体によって回路が形成されたCCLの導電体面を感光性ドライフィルム(カバーレイフィルム)により保護する工程である。具体的には、CCLと、感光性ドライフィルム(カバーレイフィルム)をあわせて、熱ラミネート、熱プレスあるいは熱真空ラミネートにより張り合わせる。

ラミネート温度は、低いほうが好ましく、150℃以下、好ましくは130℃以下、更に好ましくは110℃以下である。

従来用いられている、アクリル系樹脂の感光性フィルムの圧着の場合の温度条件は、80～150℃、非感光性フィルムの場合は、通常180～200℃である。また、従来用いられているポリイミドフィルムの条件は、150～300℃である。しかし、これらの温度条件に対し、本発明のカバーレイフィルムの圧着には、上記より低い温度、例えば、20～150℃という温度範囲で、Bステージ状態となったフィルムの圧着が可能である。このため、解像度が良好なパターンを得ることができる。

この時の温度は、また熱によりエポキシ基あるいは、2重結合・3重結合が開裂しない温度範囲で行うことが望ましく、具体的には150℃以下好ましくは、120℃以下、さらに望ましくは100℃以下である。

さらに、ジ（メタ）アクリル酸系化合物を硬化させずにラミネートするためには、ラミネート可能温度は150℃以下、望ましくは120℃以下、更に望ましくは100℃以下である。このカバーレイフィルムは、室温ではさらさらしたフィルムであり、かつラミネート時に熱をかけると流動性および粘着性を発現するものが好適に用いられる。

また、本発明のカバーレイフィルムは、FPCとカバーレイフィルムを貼り合わせてから、露光・現像することにより、FPC端子部と接合するための穴をあけることができ、位置精度・作業性の問題を改善することができる。

具体的には、これを露光・現像することにより、必要とされる個所に基板端子部と接合するための穴などをあけることができる。図2（c）は、この積層体に、所定のパターンのフォトマスクパターンを介して光を照射している工程、図2（d）は、塩基性溶液によりカバーレイフィルムの未露光部を溶解除去する現像により、所望のパターンを得る工程である。この現像には、通常のポジ型フォトレジスト現像装置を用いて行ってもよい。

露光する前にカバーフィルムの上に、ライン幅/スペース幅が100/100μm以下の微細な平行線や曲線、穴径×スペース幅が100μm×100μm以下の微細な穴等を描いたパターンのあるフォトマスクをのせる。露光後、現像によってパターンを形成する。次いでリンス液により洗浄して、現像溶剤を除去する。

このように、作業効率よく位置精度に優れたカバーレイフィルムを積層した基板を得ることができる。

この基板は、他の部品と半田で接合する際には、通常200℃以上の高温に数秒曝して接合が行なわれる。本発明の感光性樹脂組成物の熱硬化後の耐熱温度は高く、通常、300℃以上であり、好ましくは、320℃以上、更に好ましくは340℃以上である。従って、硬化後のカバーレイフィルムを劣化させることなく、カバーレイフィルム積層プリント基板を所望の部品に接合することができる。

カバーレイとした後の本発明のカバーレイフィルムの単独の弾性率は、小さい

ほうがよい。これは、カバーレイフィルムとベースフィルムの弾性率・熱膨張率のミスマッチによる応力の発生を緩和するためである。好ましくは、硬化後の弾性率が10MPa～3000MPaであり、本発明の感光性樹脂組成物は、この特性を有する。

カバーレイフィルムの硬化後の弾性率が高すぎると、カバーレイフィルムと回路を形成した銅貼積層板（CCL）を接着してから加熱キュアした場合に、ポリイミドの硬化収縮によりサンプルが丸まったり、反ったりする場合がある。この丸まりは、フレキシブルプリント基板（FPC）のカバーフィルムとして用いた場合に、微細な銅回路が剥がれたり断線したりしやすくなるという欠点がある。したがって、カバーレイフィルムの硬化後の弾性率が100MPa～2500MPaであることが好ましい。さらに望ましくは、100MPa～2000MPaである。より望ましくは、100MPa～1500MPaである。

次に、基板上に積層されているカバーレイフィルムに、所定のパターンのフォトリソマスクを介して光を照射した後、塩基性溶液を現像液として用い、未露光部を溶解除去して、所望のパターンを得ることができる。この現像工程は、通常のポジ型フォトリソ現像装置を用いて行ってもよい。

現像液としては、塩基性水溶液あるいは有機溶媒を用いることができる。本発明の感光性樹脂組成物は、有機溶媒および、塩基性水溶液に可溶である。

現像液は、水にあるいはメタノール等のアルコールに可溶性であり、塩基性を呈する水溶液・あるいは有機溶媒であれば、1種類の化合物の溶液でもよく、2種類以上の化合物の溶液でもよい。塩基性溶液は、通常、塩基性化合物を水にあるいはメタノール等のアルコールに溶解した溶液である。

上記現像液として用いられる塩基性溶液に含まれる塩基は、水あるいはアルコールに可溶であり、溶液が塩基性を呈する化合物（塩基性化合物）であれば、特に限定されない。そのような化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはアンモニウムイオンの、水酸化物、炭酸塩、アミン塩などがある。具体的には、次に化合物が挙げられる：2-ジメチルアミノエタノール、3

ージメチルアミノー1ープロパノール、4ージメチルアミノー1ーブタノール、  
5ージメチルアミノー1ーペンタノール、6ージメチルアミノー1ーヘキサノール、  
2ージメチルアミノー2ーメチルー1ープロパノール、3ージメチルアミノー2，  
2ージメチルー1ープロパノール、2ージエチルアミノエタノール、3ー  
ジエチルアミノー1ープロパノール、2ージイソプロピルアミノエタノール、2ー  
ジー $n$ ーブチルアミノエタノール、 $N$ ， $N$ ージベンジルー2ーアミノエタノール、  
2ー（2ージメチルアミノエトキシ）エタノール、2ー（2ージエチルアミノエトキシ）  
エタノール、1ージメチルアミノー2ープロパノール、1ージエチルアミノー2ー  
プロパノール、 $N$ ーメチルジエタノールアミン、 $N$ ーエチルジエタノールアミン、  
 $N$ ー $n$ ーブチルジエタノールアミン、 $N$ ー $t$ ーブチルジエタノールアミン、  
 $N$ ーラウリルジエタノールアミン、3ージエチルアミノー1，2ープロパンジオール、  
トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、 $N$ ーメチルエタノールアミン、  
 $N$ ーエチルエタノールアミン、 $N$ ー $n$ ーブチルエタノールアミン、 $N$ ー $t$ ーブチルエタノールアミン、  
ジエタノールアミン、ジイソプロパノールアミン、2ーアミノエタノール、3ーアミノー1ー  
プロパノール、4ーアミノー1ーブタノール、6ーアミノー1ーヘキサノール、1ーアミノー2ー  
プロパノール、2ーアミノー2，2ージメチルー1ープロパノール、1ーアミノブタノール、  
2ーアミノー1ーブタノール、 $N$ ー（2ーアミノエチル）エタノールアミン、2ーアミノー2ー  
メチルー1，3ープロパンジオール、2ーアミノー2ーエチルー1，3ープロパンジオール、  
3ーアミノー1，2ープロパンジオール、2ーアミノー2ーヒドロキシメチルー1，3ープロパン  
ジオール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、  
炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アン  
モニウム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシ  
ド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシ  
ド、アミノメタノール、2ーアミノエタノール、3ーアミノプロパノール、2ーアミノプロパノール、  
メチルアミン、エチルアミン、ブ



ロピルアミン、イソプロピルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリイソプロピルアミンなど。

これらの化合物は、単独で用いられてもあるいは2種以上を組み合わせ用いても良い。

また、現像液には、塩基性溶液以外に、有機溶媒を用いることができる。この場合、有機溶媒単独で用いても、本感光性ポリイミドをよく溶かす良溶媒とあまり溶かさない貧溶媒との混合系を用いてもよい。具体的には、ポリイミドの溶解性を改善するため、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、イソブタノール、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等の水溶性有機溶媒を一部含有していてもよく、二種以上の溶媒を混合したものでもよい。上記塩基性化合物の濃度は、通常0.1~50重量%であるが、支持基板等への影響などから、0.1~30重量%とすることが好ましい。望ましくは、0.1~10重量%、更に望ましくは、0.1~5重量%とすることが好ましい。

現像によって形成したパターンは、次いでリンス液により洗浄して、現像液を除去する。リンス液には、現像液との混和性の良いメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、水などが好適な例としてあげられる。

上述の処理によって得られたパターンの形成されたレジストフィルムを有する基板を、20℃から200℃までの適切な温度で加熱処理することにより、未反応の基（二重結合など）が反応し、このレジストが十分に硬化する。このときの加熱温度が200度を超えると、基板の導体層に主として用いられている銅の結晶構造が変化し、強度が低下するので注意を要する。このようにして、高解像度の所望のパターンを形成されたポリイミド系フィルムをカバーレイフィルムとして有する基板が得られる。このフィルムは耐熱性が高く、かつ機械特性に優れる。

本発明の感光性樹脂組成物に含有される可溶性このようにして本発明の感光性ドライフィルムレジストを用いて所望のパターンを有するカバーレイフィルムを

有する基板を容易に調製することが可能である。

上述の処理によって得られたパターンを、100℃から200℃までの範囲内で選択された温度で加熱処理することにより、樹脂パターンの形成されたCCLを、塗布乾燥の工程を経ることなく得ることができる。

本発明の感光性樹脂組成物を用いたカバーレイフィルムを積層したCCLは、感光性樹脂組成物の特性から、反りや丸まりがなくフラットである。さらに、本発明のカバーレイフィルムから得られる樹脂パターンは、耐熱性が高く、機械特性に優れており、特に解像度が高い。詳しくは、硬化後の弾性率が100MPa～3000MPaであり、機械的特性に優れ、解像度が、ライン幅/スペース幅＝100/100μm以下という高い値を示す。さらに、硬化後、半田耐熱性（300℃）3分間以上の耐熱性を有する。

また、銅にラミネートし硬化した後の樹脂は、300℃の半田浴耐熱性を有し、300℃の半田に3分間浸しても発泡や剥離などはまったく見られず、劣化しない。また、200℃の半田に対しては5分間以上浸しても、劣化は見られない。

本発明のカバーレイフィルムは、ベースフィルム、本発明の感光性樹脂組成物を用いて製造した感光性フィルム、保護フィルムとから構成される三層構造とすることもできる。保護フィルムは、感光性フィルムに対して適度の密着性と剥離性を有する

具体的には、（1）ベースフィルム、（2）本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性フィルムおよび（3）保護フィルムをこの順に積層してなる三層構造シートである。また、この保護フィルムが、ポリエチレンとエチレンビニルアルコール樹脂の共重合体フィルムと延伸ポリエチレンフィルムを張り合わせたフィルム、もしくはポリエチレンとエチレンビニルアルコール樹脂の共重合体と延伸ポリエチレンの同時押し出し製法によるフィルムで、かつ保護フィルムが上記感光性接着シートとの接合面を形成する。

本発明の3層構造シートにおけるベースフィルムとしては、ポリエチレンテレ

フタレート（以下PETと省略する）フィルム、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミドフィルムなど通常市販されている各種のフィルムが使用可能であるが、特に耐熱性の要求される用途ではポリイミドフィルムが好ましく使用される。また、ベースフィルムの感光性フィルムとの接合面については、剥離しやすいように表面処理されているものが好ましい。

本発明における感光性フィルムとしては、光硬化性および熱硬化性を有する樹脂組成物を半硬化状態（B ステージ）で保持したものである。熱プレスもしくはラミネート加工時には流動性を有し、フレキシブルプリント配線板の回路の凹凸に追従して密着し、露光時の光架橋反応、プレス加工時の熱およびプレス後に施す加熱キュアにより硬化が完了するように設計される。具体的には、ベースポリマーとしては、硬化後のフィルムの耐熱性や耐屈曲性の点からポリイミドなどの樹脂が好ましいが、ポリイミドオリゴマーでもよいが、本発明に用いられる可溶性ポリイミドが好ましい。また、フレキシブルプリント配線板への接着性を高めるという点から、上述したエポキシ変性ポリイミドが好ましい。その他、光硬化性樹脂としては、二重結合または三重結合を有するアクリル樹脂、メタクリル樹脂、ビニル樹脂などが代表的なものとして挙げられる。熱硬化性樹脂としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂などが代表的なものとして挙げられる。光硬化性樹脂および熱硬化性樹脂は同一である場合もあり、特に区別しなくてもよい。本発明における保護フィルムは、代表的には「ポリエチレンとエチレンビニルアルコールの共重合体フィルム」（以下（PE+EVA）共重合体フィルムと略す）と「延伸ポリエチレンフィルム」（以下OPEフィルムと略す）との貼り合わせ体、もしくは「ポリエチレンとエチレンビニルアルコール樹脂の共重合体」と「ポリエチレン」の同時押し出し製法によるフィルム（PEフィルムの面と（PE+EVA）共重合体フィルムの面を持つ）からなり、かつこの（PE+EVA）共重合体フィルム面が上記感光性シートとの接合面を形成していることを特徴とする。

保護フィルムの製法には、主に二つの方法がある。2種類のフィルムを貼り合わせる製法と、2種類の樹脂の同時押し出しによるフィルム作製法である。

貼り合わせによる製法では、(PE+EVA) 共重合体フィルムとOPEフィルムの貼り合わせにより作製する。また、エチレンビニルアルコール樹脂フィルムとOPEフィルムの貼り合わせにより作製してもよい。フィルムの貼り合わせ面にはうすく接着剤をコーティングするのが一般的である。この場合、OPEフィルムと貼り合わされる(PE+EVA) 共重合体フィルム面は、コロナ処理などの易接着化処理を施したものが好ましい。

2種類の樹脂の同時押し出しによるフィルム作製法では、ポリエチレン樹脂と、ポリエチレンとエチレンビニルアルコール樹脂の共重合体からなる樹脂を同時に押し出しながらフィルム化することによって作製される。この方法では、片面がPEフィルム面、もう片面が(PE+EVA) 共重合体フィルム面となるフィルムが得られる。

この(PE+EVA) 共重合体フィルムとしては潤滑剤、静電防止剤などの添加剤を含まないことが好ましい。(PE+EVA) 共重合体フィルムは感光性フィルムと直接に接するので、これらの添加剤が保護フィルムからブリードアウトして感光性フィルムに転写すると、感光性フィルムとCCLとの密着性や接着性を低下させるおそれがある。従って、保護フィルムに添加剤を使用したり、表面処理を行ったりする場合は、これらの点に十分配慮する必要がある。

(PE+EVA) 共重合体フィルムの厚みは薄いほうが好ましいが、ハンドリング性の面から2～50  $\mu\text{m}$ が好ましい。この(PE+EVA) 共重合体フィルムは、感光性フィルムへの密着性がよく、感光性フィルムの乾燥などの変質を防ぐことができ、同時に感光性フィルムの使用時には剥離が容易であるという特徴がある。

貼り合わせ製法による保護フィルムに用いられるOPEフィルムは、(PE+EVA) 共重合体フィルムの補強体として貼り合わされるものであるが、その厚みは10～50  $\mu\text{m}$ が好ましい。厚みが薄すぎるとしわになりやすい傾向がある。特に10～30  $\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。このOPEフィルムは、シートを巻物にした場合に、滑りがよくなるという特徴も好ましい理由の一つである。

貼り合わせ製法の場合、(PE+EVA)共重合体フィルムとOPEフィルムを貼り合わせる方法としては、種々挙げられるが、OPEフィルム上に接着剤を薄くコーティングし、乾燥した後、この接着剤面と(PE+EVA)共重合体フィルムのコロナ処理面とを熱ロールでラミネートするのが一般的である。上記貼り合わせに用いられる接着剤は、特に限定されるものではない。通常の市販の接着剤が使用できるが、特にウレタン系接着剤が有効に使用される。

同時押し出し製法による保護フィルムの場合、同時押し出しの際に、ポリエチレンとエチレンビニルアルコール樹脂の共重合体からなる樹脂の量と、ポリエチレン樹脂の量を調整する。この調整により、作製されるシートの(PE+EVA)共重合体フィルムとPEフィルムそれぞれの厚みを制御することができる。この場合の(PE+EVA)共重合体フィルムとPEフィルムの厚みは、上記と同じ理由から、それぞれ2～50 $\mu$ m、10～50 $\mu$ mであることが好ましい。

また、保護フィルムに、遮光性を付与することもできる。保護フィルムに遮光性を付与する方法には種々あるが、本発明の場合、OPEフィルムを着色するのが好ましい。とくに、感光性フィルムに含有される光反応開始剤が吸収する範囲の波長の光を吸収するような色に着色することが最も好ましい。

また、本発明における感光性フィルムには、露光現像により所望のパターンを描けるようにするために光反応開始剤を配合されていることが好ましい。光反応開始剤としては、特定の波長の光を吸収するとラジカルを発生したり、塩基を発生したりして、二重結合および／もしくは三重結合を有する反応基(ビニル・アクリル・メタクリル・アリル基など)と反応し架橋・重合を促進するような物質であれば特に限定されないが、ベースポリマーと光硬化性樹脂および／もしくは熱硬化性樹脂を含む樹脂全体と光反応開始剤の混合割合は、樹脂全体の100重量部に対して、0.1～5重量部が好ましく、さらに好ましくは0.5～5重量部である。

本発明の感光性フィルムは、厚みが10～75 $\mu$ mであることが好ましい。さらに好ましくは40～70 $\mu$ mであり、最も好ましくは45～65 $\mu$ mである。

感光性フィルムの厚みが小さすぎると、フレキシブルプリント配線板上の銅の回路とベースのポリイミドフィルムとの凸凹を埋め込むことができず、また、張り合わせた後の表面の平坦性を保つことができないという点から、好ましくない。また、厚みが大きすぎると、微細なパターンを現像しにくく、またサンプルの反りが発生しやすいという点から好ましくない。

通常、感光性フィルムは、上記光硬化性および熱硬化性を有する接着剤組成物を半硬化状態（Bステージ）で保ったものであり、熱プレスもしくはラミネート加工時には流動性を持ち、フレキシブルプリント配線版の回路の凸凹に追従して密着し、露光時の光架橋反応、プレス加工時の熱およびプレス後に施す加熱キュアにより硬化が完了するように設計される。

本発明に用いられる感光性フィルムはポリイミドを含有するものである。特に分子内に芳香環を有する、或いは脂環式のポリイミドは、耐熱性が高く、耐屈曲性などの機械的強度も良好であり、好ましい。上述の感光性樹脂組成物からなるフィルムを用いることが好ましい。

本発明の3層構造のカバーレイフィルムの製造方法を以下述べる。

溶液状となった感光性樹脂組成物をPETフィルムなどのベースフィルム上に均一に塗布した後、加熱および／もしくは熱風吹き付けにより溶剤を除去し、感光性ドライフィルムレジストとする。

本発明におけるベースフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート（以下PETと省略する）フィルム、ポリフェニレンサルファイド、ポリイミドフィルムなど通常市販されている各種のフィルムが使用可能である。また、ベースフィルムの感光性フィルムとの接合面については、剥離しやすいように表面処理されているものが好ましい。ある程度の耐熱性を有し、比較的安価であり入手が容易であることから、ベースフィルムとしてはPETフィルムが特に好ましい。

本発明の感光性フィルムは、厚みが5～75  $\mu\text{m}$ であることが好ましい。さらに好ましくは10～70  $\mu\text{m}$ であり、最も好ましくは15～40  $\mu\text{m}$ である。感光性フィルムの厚みが小さすぎると、フレキシブルプリント配線板上の銅の回路

とベースのポリイミドフィルムとの凸凹を埋め込むことができず、また、貼り合わせた後の表面の平坦性を保つことができないおそれがある。また、厚みが大きすぎると、微細なパターンを現像しにくく、またサンプルの反りが発生しやすい傾向にある。

通常、感光性フィルムは、上記光硬化性および熱硬化性を有する樹脂組成物を半硬化状態（Bステージ）で保ったものであり、熱プレスもしくはラミネート加工時には流動性を持ち、フレキシブルプリント配線版の回路の凸凹に追従して密着し、露光時の光架橋反応、プレス加工時の熱およびプレス後に施す加熱キュアにより硬化が完了するように設計される。

本発明にかかる三層構造シートは上述のベースフィルム、感光性フィルム、保護フィルムをこの順に積層してなるもので、保護フィルムの（PE+EVA）共重合体フィルム面が接着フィルムとの接合面（離型面）を形成することが重要である。この積層の方法としては、ベースフィルム上に感光性樹脂成分をコーティングし、乾燥した後、感光性接着フィルム面と保護フィルムの（PE+EVA）共重合体フィルム面とをラミネートし、ロール状に巻き取る方法がよい。

ロール状に巻き取った三層構造シートからなる感光性カバーレイは巻物の状態で保存することができ、回路を形成したCCLと貼りあわせる時に、従来のようにバッチ式で積層するのではなく、連続ラミネートすることによりフレキシブルプリント配線版の製造工程をスムーズに進めることができる。

本発明にかかる三層構造シートを用いてフレキシブルプリント配線版用カバーレイフィルムを製造するに際しては、保護フィルムを除去後、回路を形成したフレキシブルプリント配線版および感光性フィルムを加熱ラミネートにより積層する。積層時の温度が高すぎると感光性反応部位が架橋してフィルムが硬化してしまい感光性カバーレイとしての機能を失ってしまうため、積層時の温度は低いほうが好ましい。具体的には、60℃から150℃であり、さらに好ましくは60℃から120℃である。温度が低すぎると、感光性フィルムの流動性が悪くなるため、フレキシブルプリント配線板上の微細な回路を被覆することが難しく、また

密着性が悪くなる傾向がある。

本発明にかかる三層構造シートからなる感光性フィルムを用いる場合には、微細な回路の埋め込み性を上げるために、基板の予熱を行うこともできるが、感光性フィルムを前記のように加熱すれば、あらかじめ基板を予熱することは必要でない。

このようにしてフレキシブルプリント配線板／感光性フィルム／ベースフィルムの順に積層された状態となる。ベースフィルムは積層が完了した時点で剥離してもよいし、露光が完了してから剥離してもよい。感光性フィルムの保護という点からは、フォトマスクパターンをのせて露光してからベースフィルムを剥離するほうが好ましい。

また、この感光性フィルムは、フレキシブルプリント配線板の回路上へ積層した後、紫外線などの光を照射後、加熱キュアすると、フィルムが硬化して、回路を絶縁保護するカバーレイフィルムとなる。パソコンのハードディスク装置のヘッド部分の基板回路用のカバーレイフィルムとしても、本発明の感光性フィルムは好適である。

ハードディスクのサスペンション用としても用いることができ、導体層の回路の保護用として用いることができる。具体的には、回路を設けたサスペンション用基板上に本発明のカバーレイフィルムを積層した後、マスクをのせ露光、現像により、必要な配線のためのパターンを容易に形成することができる。従って、工程、コスト減少の観点から有用である。

さらに、本発明の感光性フィルムをフレキシブルプリント配線板やパソコンのハードディスク装置のヘッド部分用の感光性カバーレイとして用いる場合、回路上へ接着した後、フォトマスクパターンをのせて、露光し、現像することにより、所望の位置に穴をあけることができる。感光性フィルムに含まれる光反応開始剤は、通常紫外線領域の光を吸収するため、照射する光は紫外線を有効に放射する光源を用いるとよい。

この場合の現像液としては、上記記載の塩基性を有する水溶液あるいは有機溶



媒を用いることができる。塩基性化合物を溶解させる溶媒としては水でもよいし有機溶媒でもよい。フィルムの傷みを防ぐためと環境への配慮から、水溶液を用いることが好ましい。特に、ポリイミドの溶解性を改善するため、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロピルアルコール、イソブタノール、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等の水溶性有機溶媒を、さらに含有していてもよく、二種類以上の溶媒を混合したものでもよい。塩基性化合物としては、1種類を用いてもよいし、2種類以上の化合物を用いてもよい。塩基性化合物の濃度は、通常0.1~10重量%とするが、フィルムへの影響などから、0.1~5重量%とすることが好ましい。上記塩基性化合物としては、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属またはアンモニウムイオンの、水酸化物または炭酸塩や、アミン化合物などが挙げられる。

現像してから蒸留水などにより配線板を洗浄、乾燥した後、加熱キュアすることにより、耐熱性、耐薬品性に優れたカバーレイとすることができる。この加熱キュアは、100℃~200℃の範囲で15分から90分程度行われる。このようにして、プリント配線板上にカバーレイが作製され、ICチップなどの電子部品が実装される。

#### 【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

実施例中、

ESDAは、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、BAPS-Mは、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、DMFは、N, N-ジメチルホルムアミドを表す。

(熱分解開始温度): セイコー電子工業製熱分析測定装置(TG/DTA220)により、空气中昇温速度10℃/分で室温から500℃までの温度範囲を測定し、

重量減少が5%となった温度を熱分解開始温度とした。

(熱膨張係数)

セイコー電子製TMA装置(品番120C)を用いて、窒素気流下、昇温速度10℃/分で室温から350℃までの温度範囲を測定した。

(硬化後のフィルムの弾性率・抗張力・伸び)

JIS C 2318に準じて測定を行なった。

弾性率・抗張力・伸びは、島津製作所製引張り試験機(オートグラフ S-100-C)を使用し、次のようにして測定した。まず、感光性組成物の溶液(ワニス)を銅箔の上に均一に塗布し、乾燥させて25cm×25cmのカバーフィルムを作製する。これを全面露光(露光条件:波長400nmの平行光を10mJ/cm<sup>2</sup>で3分間)し、180℃で2時間キュアした後、エッチングにより銅箔を除去する。このように得られたフィルムをピン枠にかけて100℃で30分間乾燥した後、0.015m幅、長さ0.20mのテープを数本切り出す。このテープの0.10m長さの部分をオートグラフではさみ、一定スピードで引っ張って、長さの5%だけ引き伸ばすのに必要な力を測定する。この力(N)を0.05で割り、さらにフィルムの平均厚み(m)とテープの幅(0.015m)で割ることにより、弾性率(MPa)を計算した。また、テープを引っ張りつづけ、テープの破断時の力(Pa・m<sup>2</sup>)をフィルムの平均厚み(m)とテープの幅(0.015m)で割って得られる値が、抗張力(MPa)であり、テープが最高でどれくらいの長さになるまで伸びたかを、もとのテープの長さ(0.10m)で割って100をかけて得られる数値が伸び(%)である。

$$\begin{aligned} \text{(弾性率 (MPa))} &= \{ \text{長さの5\%だけ引き伸ばすのに必要な力 (Pa} \cdot \text{m}^2 \text{)} \} \\ &\quad / 0.05 \times [ \{ \text{フィルムの平均厚み (m)} \} \times \{ \text{テープの幅 (0.015m)} \} ] \\ \text{(抗張力 (MPa))} &= \{ \text{テープの破断時の力 (Pa} \cdot \text{m)} \} \\ &\quad / [ \{ \text{フィルムの平均厚み (m)} \} \times \{ \text{テープの幅 (0.015m)} \} ] \\ \text{(伸び (\%))} &= 100 \times \{ \text{最高に伸びた状態のテープ長さ (m)} \} \\ &\quad / \{ \text{元のテープの長さ (m)} \} \end{aligned}$$

(ガラス転移温度 $T_g$ および5%重量損失温度)

島津製作所製 DSC CELL SCC-41 (示差走査熱量計) により、窒素気流下で昇温速度 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で室温から $400^{\circ}\text{C}$ までの温度範囲を測定した。また、5%重量損失温度は、島津製作所製 TG/DTA (示差熱分析計) により、空気下で昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で $20^{\circ}\text{C}$ から $600^{\circ}\text{C}$ までの温度範囲を測定した。サンプルの重量が5%減少するときの温度を5%重量損失温度とした。なお、5%重量損失温度は耐熱性を示す指標である。

(重量平均分子量)

Waters 製GPCを用いて以下条件で測定した。(カラム: Shodex 製 KD-806M 2本、温度 $60^{\circ}\text{C}$ 、検出器: RI、流量: $1\text{ml}/\text{分}$ 、展開液: DMF (臭化リチウム $0.03\text{M}$ 、リン酸 $0.03\text{M}$ )、試料濃度: $0.2\text{wt}\%$ 、注入量: $20\mu\text{l}$ 、基準物質: ポリエチレンオキサイド)

(イミド化率の測定)

①ポリアミド酸溶液(DMF溶液)をPETフィルム上にキャストし、 $100^{\circ}\text{C}$  10分、 $130^{\circ}\text{C}$  10分加熱後、PETフィルムから剥がし、ピン枠に固定し、 $150^{\circ}\text{C}$  60分、 $200^{\circ}\text{C}$  60分 $250^{\circ}\text{C}$  60分加熱し、 $5\mu\text{m}$ 厚みポリイミドフィルムを得る。②実施例或いは比較例で作成したポリイミドをDMFに溶かし、PETフィルム上にキャストし、 $100^{\circ}\text{C}$  30分加熱後、PETフィルムから剥がし、ピン枠に固定し、真空オープン中で、 $80^{\circ}\text{C}$   $660\text{Pa}$ の条件で12時間加熱乾燥し、 $5\mu\text{m}$ 厚みのポリイミドフィルムを得た。それぞれのフィルムのIRを測定し、イミドの吸収/ベンゼン環の吸収の比を求める。①で得たイミドの吸収/ベンゼン環の比をイミド化率 $100\%$ とした時の、②のイミドの吸収/ベンゼン環の比が何%に相当するかを求める。これをイミド化率とする。

(COOH当量の測定方法)

約 $0.1\text{N}$  KOHエタノール溶液を $0.1\text{N}$ シュウ酸水溶液にて滴定し、正確な濃度を決定する。可溶性ポリイミドを正確に重量測定し、ジオキソランに約2%程度になるように溶解した。上記KOHエタノール溶液で滴定した。滴定の終点

はすべてフェノールフタレイン溶液の発色の変化により決定した。下記式により、COOH当量を算出する。

$$\text{COOH当量} = (\text{可溶性イミドの重量}) \div (\text{KOHエタノール溶液の濃度}) \div (\text{滴定量}) \times 1000$$

ただし、滴定量はKOHエタノール溶液で可溶性イミドを滴定するに必要な量である (ml)。

(接着強度)

JISC6481の引き剥がし強さ(90度)の測定方法に準拠した。ただし、幅は3mm幅で測定し、1cmに換算した。

(半田浴耐熱性の特性検査)

ポリイミドフィルムと銅箔をラミネートしたものを、硬化し、300℃の半田に3分間浸漬し、発泡や剥離等の劣化の程度を目視で観察した。

また、実施例における三層構造シート、保護フィルムの作成および三層構造シート、感光性フィルムの評価は以下のように行った。

#### (1) 感光性樹脂組成物の作成

可溶性ポリイミド樹脂を有機溶媒に固形分30重量%になるように溶解させた後、(B)成分としてジアクリレート化合物、(C)成分として光反応開始剤および/または増感剤を混合し、均一な感光性樹脂組成物を調製する。

#### (2) 三層構造シートの作成

(1)で調製した感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液をPETフィルム(厚み25μm)上に、乾燥後の厚みが50μmになるように塗布し、45℃で5分、続いて65℃で5分乾燥して有機溶媒を除去するとともに、感光性フィルムをBステージ状態とした。

次いで、下記に示す保護フィルムを(P E + E V A)共重合体フィルム面が感光性フィルム面と接するようにラミネートして三層構造シートからなる感光性カバレイを作成した。ラミネート条件は、ロール温度40℃、ニップ圧は1500Pa・mとした。

### (3) 保護フィルムの作成

OPEフィルムとして厚み $38\mu\text{m}$ のフィルムを用い、その上にウレタン系接着剤を乾燥後の厚みが $0.5\mu\text{m}$ になるように塗布し、温度 $120^{\circ}\text{C}$ で5分乾燥した。次いで、OPEフィルムの接着剤塗布面と(PE+EVA)共重合体フィルム面フィルム(積水化学(株)製、厚み $10\mu\text{m}$ 、片面コロナ処理品)のコロナ処理面が接するように貼り合わせ、温度 $120^{\circ}\text{C}$ 、ニップ圧力 $2000\text{Pa}\cdot\text{m}$ でロールラミネートした。

また、ポリエチレン樹脂と、ポリエチレンとエチレンビニルアルコール樹脂の共重合体からなる樹脂を同時に押し出す製法による保護フィルムとしては、積水化学(株)製プロテクト(#6221F)フィルム(厚み $50\mu\text{m}$ )を用いた。

### (4) 三層構造シートの評価

得られた三層構造シートおよび感光性フィルムについて以下の方法により諸特性の評価を行なった。

#### <保護フィルム剥離性>

$30\text{mm}$ 幅のテープ状に切った三層構造シートを、両面テープを用いてアルミニウム板(厚み $3\text{mm}$ )に貼り合わせた後、保護フィルムを $90^{\circ}$ に引っ張ってテンシロンで測定した。保護フィルム剥離性は実用的には $3.3\sim 13.3\text{Pa}\cdot\text{m}$ が好ましく、その範囲を合格とした。また $33.3\text{Pa}\cdot\text{m}$ 以上では剥離が重すぎるので不合格とした。

#### <感光性フィルムの現像性>

三層構造シートの保護フィルムを剥離後、感光性フィルム面を電解銅箔 $35\mu\text{m}$ の光沢面に積層し、条件 $100^{\circ}\text{C}$ 、 $20000\text{Pa}\cdot\text{m}$ でラミネート加工した。この積層品のベースフィルムの上にマスクパターンをのせ、波長 $400\text{nm}$ の光を露光し、 $100^{\circ}\text{C}$ 2分間加熱処理し、以下のどちらかの条件で現像した。露光量については、実施例、比較例ごとにそれぞれ載せる。

却濃度1%の水酸化カリウム水溶液(液温 $40^{\circ}\text{C}$ )で2分間、

却濃度1%のテトラメチルアンモニウムのイソプロパノール溶液(液温 $40^{\circ}\text{C}$ )

で5分間

また、露光時にカバーフィルムの上にのせるフォトマスクパターンは、 $200\mu\text{m}\times 200\mu\text{m}$ 角、 $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 角の微細な穴を描いたものである。現像によって形成したパターンは、次いで水により洗浄して、現像溶剤を除去し、 $90^{\circ}\text{C}$ で15分間程度乾燥した。少なくとも $200\mu\text{m}\times 200\mu\text{m}$ 角の穴が現像できていれば、合格とした。

#### <感光性フィルムの半田耐熱性>

三層構造シートの保護フィルムを剥離後、感光性フィルム面を電解銅箔 $35\mu\text{m}$ の光沢面に積層し、条件 $100^{\circ}\text{C}$ 、 $20000\text{Pa}\cdot\text{m}$ でラミネートした。この積層品の感光性フィルムに、ベースフィルムを通して波長 $400\text{nm}$ の光を露光し、ベースフィルムを剥離してから $180^{\circ}\text{C}$ で2時間加熱処理する。この積層サンプルを $25\text{mm}$ 角に切り、 $20^{\circ}\text{C}$ /湿度 $65\%$ の条件で24時間調湿した後、 $300^{\circ}\text{C}$ の溶融半田に1分間浸ける。この時、サンプルに膨れや剥がれなど異常がないか、観察した。異常がなければ合格とする。

#### <感光性フィルムの耐折強度>

ライン/スペース= $100/100\mu\text{m}$ の折り返しパターンを形成した銅貼積層板(CCL)のパターンの上に、保護フィルムを剥離した感光性フィルムを積層し、条件 $100^{\circ}\text{C}$ 、 $20000\text{Pa}\cdot\text{m}$ でラミネートした。この感光性フィルムを露光し、ベースフィルムを剥離してからこの積層サンプルを $180^{\circ}\text{C}$ で2時間加熱処理する。このサンプルをMIT試験機に装着し、屈曲半径 $1\text{mm}$ 、屈曲角度 $270^{\circ}$ 、引張り荷重 $4.9\text{N}$ 、で屈曲試験を行い、パターンの導通が何回もつか測定した。 $500$ 回以上であれば、合格とした。

この耐折強度の測定は、フィルムの機械強度を見るための指標の一つである。しなやかなフィルムでは導通は多くの回数もち、硬く脆いフィルムでは少ない回数しかもたない。

#### <感光性フィルムの線間絶縁抵抗>

ライン/スペース= $100/100\mu\text{m}$ の櫛型パターンを形成した銅貼積層板

(CCL) の櫛型パターンの上に、保護フィルムを剥離した感光性フィルムを積層し、条件  $100^{\circ}\text{C}$ 、 $20000\text{ Pa}\cdot\text{m}$  でラミネートした。線間絶縁抵抗を  $\text{IPC}-4.8.10.2.1$  に準じて測定した。抵抗値は高ければ高いほど好ましいが、 $1.0\times 10^{13}\Omega$  以上を合格とした。

線間絶縁抵抗はフィルムの電気絶縁性を見るための指標である。抵抗値が大きいほど、電気絶縁性が良好であることを示す。

#### 【実施例 1】

攪拌機を設置した  $2000\text{ ml}$  のセパラブルフラスコに  $\text{BAPS}-\text{M}43.05\text{ g}$  ( $0.10$  モル)、 $\text{DMF } 300\text{ g}$  をとり、 $\text{ESDA } 57.65\text{ g}$  ( $0.10$  モル) を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま  $30$  分間攪拌を続けて、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸の重量平均分子量 (以後  $M_w$  と表す) は、 $6.2$  万であった。

このポリアミド酸溶液を、テフロンコートしたバットにとり、真空オーブンで、 $200^{\circ}\text{C}$ 、 $660\text{ Pa}$  の圧力で  $2$  時間減圧加熱した。真空オーブンより取り出し、 $96\text{ g}$  の熱可塑性ポリイミドを得た。このポリイミドの  $M_w$  は  $6.8$  万、 $T_g$  は  $200^{\circ}\text{C}$ 、イミド化率は  $100\%$  であった。

可溶性ポリイミド  $30\text{ g}$  をジオキソラン  $70\text{ g}$  に溶解させ、 $\text{Sc} = 30\%$  のワニスとした。このワニス  $18.3\text{ g}$  に、新中村化学工業製イソシアヌル酸 EO 変性トリアクリレート (以後  $\text{A-9300}$  と表す)  $4.5\text{ g}$ 、光反応開始剤としてイルガキュア  $819$  を  $0.1\text{ g}$ 、重合禁止剤として  $4$ -メトキシフェノール (以後  $\text{MEHQ}$  と略する)  $0.01\text{ g}$  を添加した溶液を脱泡してから PET フィルム上に塗布し、 $45^{\circ}\text{C}$  で  $5$  分、 $65^{\circ}\text{C}$  で  $5$  分、 $80^{\circ}\text{C}$  で  $5$  分乾燥して、感光性ポリイミドの  $50\mu\text{m}$  厚みのフィルムを得た。

銅箔／ポリイミドフィルム／PET フィルム (剥離紙) に重ねて、 $120^{\circ}\text{C}$ 、 $10000\text{ Pa}\cdot\text{m}$  の条件でラミネートした。ラミネートした後、フォトマスクパターンを上に乗せて  $3$  分間露光し (露光条件:  $400\text{ nm}$  の平行光を  $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$  で)、PET フィルムを剥がしてから  $100^{\circ}\text{C}$  で  $3$  分間熱処理し、 $1\%$  のテト

ラメチルヒドロキシドのイソプロパノール溶液（液温 40℃）で 5 分間現像後、100℃ 2 時間、120℃ 2 時間、140℃ 2 時間、160℃ 3 時間の条件で硬化した。硬化後の Tg は 290℃ であり、硬化後の熱膨張係数は、室温～100℃では、55 ppm であった。

また、フレキシブル銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後の感光性ポリイミドフィルムの弾性率は 400 MPa、伸びは 2.8%、抗張力は 120 MPa であった。

【実施例 2】攪拌機を設置した 2000 ml のセパラブルフラスコに BAPS-M68.88 g (0.16 モル)、DMF 320 g をとり、ESDA 138.4 g (0.24 モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま 30 分間攪拌を続けた。この際氷水で冷却して反応を行った。次いで、ジアミノ安息香酸 12.18 g (0.08 モル)を DMF 120 g に溶解させたものを加えて、30 分間攪拌し、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸の重量平均分子量（以後 Mw と表す）は、5.8 万であった。このポリアミド酸溶液を、テフロンコートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、660 Pa の圧力で 2 時間減圧乾燥した。

真空オーブンより取り出し、98 g のカルボン酸を有する熱可塑性ポリイミドを得た。このポリイミドの Mw は 6.5 万、Tg は 190℃、イミド化率は 100% であった。

#### （エポキシ変性ポリイミドの合成）

合成した可溶性ポリイミド 48.4 g (56 ミリモル)をジオキソラン 110 g に溶解し、MEHQ を 0.1 g を添加し、50℃から 60℃のオイルバスであたためながら溶解させた。この溶液にグリシジルメタクリレート 1.42 g (10 ミリモル)をジオキソラン 5 g に溶解して加え、60℃で 6 時間加熱攪拌を行った。さらに、油化シェル社製エポキシ 828 樹脂 3.80 g (10 ミリモル)をジオキソラン 14 g に溶解させたものを加え、60℃で 6 時間加熱攪拌を行って、エポキシ変性ポリイミドを合成した。



このエポキシ変性ポリイミド溶液 18.3 g に、多官能アクリル A-9300 を 2.0 g、東亜合成アロニックス製ビスフェノール F EO 変性( $n \approx 2$ )ジアクリレート（以降は M-208 で表わす）を 2.5 g、イルガキュア 819 を 0.1 g、4,4'-ジアミノジフェニルメタン（以後、DDM と表わす）0.1 g、MEHQ 0.01 g を添加して混合して脱泡した。この溶液を PET フィルム上に塗布し、45℃で5分、65℃で5分、80℃で5分乾燥して、感光性ポリイミドの50  $\mu$ m 厚みのフィルムを得た。

銅箔／ポリイミドフィルム／PET フィルム（剥離紙）に重ねて、120℃、10000 Pa $\cdot$ m の条件でラミネートした。ラミネート後、フォトマスクパターンを上に乗せて3分間露光し（露光条件：400 nm の平行光を 10 mJ/cm<sup>2</sup> で）、100℃3分間熱処理し、1%のテトラメチルヒドロキシドのイソプロパノール溶液（液温 40℃）で現像後、100℃2時間、120℃2時間、140℃2時間160℃3時間の条件で硬化した。硬化後の T<sub>g</sub> は 120℃であり、熱膨張係数は、室温～100℃では、65 ppm であった。

また、フレキシブル銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後の感光性ポリイミドフィルムの弾性率は 2800 MPa、伸びは 5.0%、抗張力は 103 MPa であった。

### 【実施例 3】

実施例 2 で合成したエポキシ変性ポリイミド溶液 20.0 g に、A-9300 を 1.3 g、M-208 を 2.7 g、イルガキュア 819 を 0.1 g、DDM を 0.1 g、MEHQ を 0.01 g を添加して混合して脱泡した。この溶液を PET フィルム上に塗布し、45℃で5分間乾燥して、感光性ポリイミドの50  $\mu$ m 厚みのフィルムを得た。

銅箔／ポリイミドフィルム／PET フィルムに重ねて、120℃、10000 Pa $\cdot$ m の条件でラミネートした。ラミネート後、フォトマスクパターンを上に乗せて3分間露光し（露光条件：400 nm の平行光を 10 mJ/cm<sup>2</sup> で）、100℃3分間熱処理し、1%のテトラメチルヒドロキシドのイソプロパノール溶液

(液温 40℃) で現像後、100℃ 2時間、120℃ 2時間、140℃ 2時間、160℃ 3時間の条件で硬化した。硬化後のTgは187℃であった。また、硬化後の熱膨張係数は、室温～100℃では、350 ppmであった。

また、フレキシブル銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後の感光性ポリイミドフィルムの弾性率は400 MPa、伸びは5.0%、抗張力は83 MPaであった。

#### 【実施例 4】

攪拌機を設置した2000 mlのセパラブルフラスコにBAPS-M68.88 g (0.16モル)、DMF 320 gをとり、ESDA 184.5 g (0.32モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。この際氷水で冷却して反応を行った。次いで、ジアミノ安息香酸 24.34 g (0.16モル)をDMF 120 gに溶解させたものを加えて、30分間攪拌し、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸の重量平均分子量(以後Mwと表す)は、5.8万であった。このポリアミド酸溶液を、テフロンコートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、660 Paの圧力で2時間減圧乾燥した。

真空オーブンより取り出し、260 gのカルボン酸を有する熱可塑性ポリイミドを得た。このポリイミドのMwは6.5万、Tgは190℃、イミド化率は100%であった。

#### (エポキシ変性ポリイミドの合成)

合成した可溶性ポリイミド 100 g (120ミリモル)をジオキソラン 300 gに溶解し、MEHQを0.2 g添加し、60℃のオイルバスであたためながら溶解させた。この溶液にグリシジルメタクリレート 4.26 g (30ミリモル)をジオキソラン 21 gに溶解して加え、60℃で6時間加熱攪拌を行った。さらに、油化シェル社製エポキシ 828 樹脂 12.92 g (34ミリモル)をジオキソラン 30 gに溶解させたものを加え、60℃で6時間加熱攪拌を行って、エポキシ変性ポリイミドを合成した。

このエポキシ変性ポリイミド溶液 26.0 gに、多官能アクリル A-9300 を1.

0 g、M-208 を2.5 g、イルガキュア819を0.1 g、DDM を0.1 g、MEHQ 0.01 gを添加して混合して脱泡した。この溶液をPET フィルム上に塗布し、45℃で5分間乾燥して、感光性ポリイミドの50  $\mu$ m厚みのフィルムを得た。

銅箔／ポリイミドフィルム／PET フィルムのように重ねて、100℃、1000 Pa・mの条件でラミネートした。ラミネート後、3分間露光後、(露光条件：400 nmの光が10 mJ / cm<sup>2</sup>)、100℃3分間ポストベークし、1%のテトラメチルヒドロキシドのイソプロパノール溶液(液温40℃)で現像後、100℃2時間、120℃2時間、140℃2時間、160℃3時間の条件で硬化した。硬化後のTgは170℃であった。また、硬化後の熱膨張係数は、室温～100℃では、135 ppmであった。

また、フレキシブル銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後の感光性ポリイミドフィルムの弾性率は3100 MPa、伸びは1.0%、抗張力は26 MPaであった。

#### 【実施例5】

攪拌機を設置した2000 mlのセパラブルフラスコにBAPS-M64.57 g (0.15モル)、DMF 335 gをとり、ESDA 115.3 g (0.20モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。この際氷水で冷却して反応を行った。次いで、ジアミノ安息香酸7.61 g (0.050モル)をDMF 70 gに溶解させたものを加えて、30分間攪拌し、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸の重量平均分子量(以後Mwと表す)は、5.8万であった。このポリアミド酸溶液を、テフロンコートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、660 Paの圧力で2時間減圧乾燥した。

真空オーブンより取り出し、260 gのカルボン酸を有する熱可塑性ポリイミドを得た。このポリイミドのMwは6.5万、Tgは190℃、イミド化率は100%であった。

(エポキシ変性ポリイミドの合成)

合成した可溶性ポリイミド 50 g (55.5 ミリモル) をジオキソラン 130 g に溶解し、MEHQ を 0.1 g を添加し、60℃ のオイルバスであたためながら溶解させた。この溶液に、油化シェル社製エポキシ 828 樹脂 5.7 g (15 ミリモル) をジオキソラン 10 g に溶解させたものを加え、60℃ で 8 時間加熱攪拌を行って、エポキシ変性ポリイミドを合成した。

このエポキシ変性ポリイミド溶液 26.0 g に、三官能アクリル A-9300 を 1.0 g、M-208 を 2.5 g、イルガキュア 819 を 0.1 g、DDM を 0.1 g、MEHQ 0.01 g を添加して混合して脱泡した。この溶液を PET フィルム上に塗布し、45℃ で 5 分間乾燥して、感光性ポリイミドの 50  $\mu$ m 厚みのフィルムを得た。

銅箔／ポリイミドフィルム／PET フィルムのように重ねて、100℃、1000 Pa・m の条件でラミネートした。ラミネート後、フォトマスクパターンを上のにのせて 3 分間露光後、(露光条件：400 nm の平行光 10 mJ/cm<sup>2</sup>)、100℃ 3 分間ポストバークし、1% のテトラメチルヒドロキシドのイソプロパノール溶液 (液温 40℃) で現像後、100℃ 2 時間、120℃ 2 時間、140℃ 2 時間、160℃ 3 時間の条件で硬化した。硬化後の Tg は、180℃ であった。また、硬化後の熱膨張係数は、室温～100℃ では、260 ppm であった。

また、フレキシブル銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後の感光性ポリイミドフィルムの弾性率は 2790 MPa、伸びは 3.6%、抗張力は 92 MPa であった。

#### 【比較例 1】

実施例 2 で合成したエポキシ変性ポリイミド溶液 36.6 g に、(B) 成分となるジ (メタ) アクリル酸系化合物を加えずに、イルガキュア 819 を 0.1 g、DDM を 0.1 g、MEHQ を 0.01 g 添加して混合してから脱泡し、実施例と同様にして感光性ポリイミドの 50  $\mu$ m 厚みのフィルムを得た。

これを銅箔／ポリイミドフィルム／PET フィルムに重ねて、1000 Pa・m の条件でラミネートしたところ、190℃ 以上にしないと、ラミネートできなか

った。その後、フォトマスクパターンを上に乗せて3分間露光し（露光条件：400nmの平行光を10mJ/cm<sup>2</sup>で）、100℃3分間熱処理し、1%のテトラメチルヒドロキシドのイソプロパノール溶液（液温40℃）で現像したが、パターンはほとんど描けていなかった。その後、100℃2時間、120℃2時間、140℃2時間、160℃3時間の条件で硬化した。硬化後のT<sub>g</sub>は280℃であった。また、硬化後の熱膨張係数は、室温～100℃では、30ppmであった。

このように、エポキシ変性ポリイミドに、(B)成分を加えずに、光反応開始剤、エポキシ硬化剤、重合開始剤を混合して得られるカバーフィルムは、耐熱性は高いものの、低温でのラミネートが困難であり、高温でラミネートすることになるために解像性が悪くなる。

【実施例6】攪拌機を設置した2000mlのセパラブルフラスコにBAPS-M8、60g（0.02モル）、シロキサンジアミンとして信越化学製KF8010（前記一般式（3）において、 $x=3$ 、 $y=10$ 、 $R=CH_3$ ）33.2g（0.04モル）、DMF200gをとり、ESDA57.65g（0.10モル）を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。次いで、ジアミノ安息香酸6.1g（0.04モル）をDMF75gに溶かし上記溶液に加えて、30分間攪拌し、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸の重量平均分子量（以後M<sub>w</sub>と表す）は、6万であった。

このポリアミド酸溶液を、テフロンコートしたバットにとり、真空オーブンで、150℃10分、160℃10分、170℃10分、180℃10分、190℃10分、210℃30分、660Paの圧力で減圧加熱した。

真空オーブンより取り出し、100gのカルボン酸を有する熱可塑性ポリイミドを得た。このポリイミドのM<sub>w</sub>は6.5万、イミド化率は100%であった。

（エポキシ変性ポリイミドの合成）

合成した熱可塑性ポリイミド33gをジオキソラン63gに溶解し、トリエチルアミン0.1g、メトキシエタノール50mg添加後、グリシジルメタクリレー

ト 0.85 g (6 ミリモル) を加えた。70℃で10時間加熱攪拌を行い、ついで油化シェル製エポキシ 828 3.0 g (8 ミリモル) を加え、5時間加熱攪拌を行いエポキシ変性ポリイミド溶液を合成した。

上記エポキシ変性ポリイミド溶液 100 g に 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン (以後 DDS と略する) 0.5 g、光反応開始剤として、ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) -フェニルフォスフィンオキシド 0.5 g (1.2 ミリモル)、東亜合成製アロニックス M-208 (ビスフェノール F EO 変性 ( $n \approx 2$ ) ジアクリレート) 25 g を添加した溶液を 25  $\mu\text{m}$  厚み PET フィルム上に塗布し、45℃5分乾燥し、PET フィルムを剥がし、ピン枠にて固定し、65℃5分乾燥して、感光性ポリイミドの 60  $\mu\text{m}$  厚み / 25  $\mu\text{m}$  厚み PET フィルムの 2 層フィルムを得た。

銅箔 / 感光性ポリイミドフィルム 60 / 25  $\mu\text{m}$  厚み PET フィルムとなるように重ねて、100℃、10000 Pa $\cdot$ m の条件でラミネートした。ラミネート後、3分間露光し (露光条件: 400 nm の光が 10 mJ / cm<sup>2</sup>)、PET フィルムを剥がしてから 100℃3分間ポストバークし、180℃2時間の条件で硬化した。

このフレキシブル銅貼板のピール接着強度は、9800 Pa $\cdot$ m であり、100  $\mu\text{m}$  のライン / スペースのパターンを形成することができ、かつ 260℃の半田浴に 1 分漬けても膨れ等の欠陥は観察されなかった。フレキシブル銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後のカバーレイフィルムの弾性率は、1000 MPa で、伸びは、25% で、熱分解開始温度は 370℃であった。

銅箔 / 感光性ポリイミドフィルム 60 / 25  $\mu\text{m}$  厚み PET フィルムとなるように重ねて、100℃、10000 Pa $\cdot$ m の条件でラミネートした。ラミネート後、ライン / スペース = 100 / 100  $\mu\text{m}$  のマスクをかぶせ、3分間露光し (露光条件: 400 nm の光が 10 mJ / cm<sup>2</sup>)、PET フィルムを剥がしてから 100℃3分間ポストバークし、0.5% のテトラメチルヒドロキシドのイソプロピルアルコール / 水 = 50 / 50 重量比の溶液 (液温 40℃) で現像後、1

80℃2時間の条件で硬化した。この感光性カバーレイフィルムのパターンを顕微鏡にて観察したところ、ライン/スペース=100/100 $\mu$ mのパターンを描くことができていた。

次に、フレキシブルプリント基板にカバーレイとして、本発明のカバーレイを用いたときの反りを測定する。鐘淵化学工業製ポリイミドフィルム アピカルNPI (25 $\mu$ m厚み) にデュポン製フィルム状接着剤バイラックス (LF100) の接着剤面をあわせ、180℃でラミネートする。剥離紙を剥がし、三井金属製電解銅箔3EC-VLP (1オンス) と180℃でラミネートし、180℃で硬化して、ベースフィルム (ポリイミド) /接着剤/銅箔の3層構造とした。これを、エッチングによりライン/スペースが200 $\mu$ m/200 $\mu$ mのラインを一面に描いたFPC (図3) を作成する。これに先述の感光性ポリイミドの60 $\mu$ m厚み/25 $\mu$ m厚みPETフィルムの2層フィルムを感光性ポリイミド層が銅箔とあわせるようにして100℃でラミネートし、3分間露光し (露光条件: 400nmの光が10mJ/cm<sup>2</sup>)、PETフィルムを剥がして、180℃で2時間硬化させ、カバーレイをかぶせたFPCを作成した。このFPCを10cm角にカットし、反りを観察したところ、反りはなかった。

#### 【実施例7】

実施例6で合成したカルボン酸を有する熱可塑性ポリイミド33gとジオキサラン66g、4,4'-ジアミノジフェニルスルフォン (以後DDSと略する) 0.5g、ビス (2,4,6-トリメチルベンゾイル) -フェニルフォスフィンオキシド0.5g (1.2ミリモル)、東亜合成製アロニックスM-208 (ビスフェノールF EO変性 (n $\approx$ 2) ジアクリレート) 25gを添加した溶液を25 $\mu$ m厚みペットフィルム上に塗布し、45℃5分乾燥し、ペットフィルムを剥がし、ピン枠にて固定し、65℃5分乾燥して、感光性ポリイミドの60 $\mu$ m厚み/25 $\mu$ m厚みPETフィルムの2層フィルムを得た。

実施例6と同様にして、このフレキシブル銅貼板の接着強度は、1080Pa $\cdot$ mであり、100 $\mu$ mのライン/スペースのパターンを形成することができ、か

つ260℃の半田浴に1分漬けても膨れ等の欠陥は観察されなかった。フレキシブル銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後の感光性ポリイミドの弾性率は、1500MPaで、伸びは、20%で、熱分解開始温度は、375℃であった。

次に、フレキシブルプリント基板にカバーレイとして、本発明の感光性カバーレイを用いたときの反りを実施例6と同様にして測定したところ、反りはなかった。

#### 【実施例8】

＜水酸基を有するポリイミドの合成＞ 攪拌機を設置した2000mlのセパラブルフラスコにBAPS-M12.91g(0.03モル)、DMF260gをとり、ESDA57.65g(0.1モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。次いで、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン14.65g(0.04モル)を加えて、30分間攪拌し、次いで、シロキサンジアミン 信越化学製KF8010 24.9g(0.03モル)を加えて、30分間攪拌してポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸のMwは、5.5万であった。この際氷水で冷却して反応を行った。このポリアミド酸溶液を、テフロンコートしたバットにとり、真空オーブンで、150℃10分、160℃10分、170℃10分、180℃10分、190℃10分210℃30分、660Paの圧力で減圧加熱した。真空オーブンより取り出し、105gの水酸基を有する熱可塑性ポリイミドを得た。このポリイミドのMwは6.0万、イミド化率は100%であった。

＜エポキシ変性ポリイミドの合成＞ 上記で合成した水酸基を有するポリイミド33gをジオキソラン66gに溶解し、そこにトリエチルアミン0.1gとグリシジルメタクリレート1.42g(10ミリモル)をジオキソラン25gに溶解して加えた。60℃で5時間加熱攪拌を行い、ついで油化シェル製HP4032 4.08g(エポキシ当量136)を加え、60℃で5時間反応しエポキシ変性ポリイミドを合成した。



上記のエポキシ変性ポリイミド溶液100gにDDS0.5g、3,3'-カルボニルビス[7-(ジメチルアミノ)クマリン]0.3g、ベンゾフェノン1g、トリブチルアミン0.5g、東亜合成製アロニックスM-208(ビスフェノールF EO変性( $n \approx 2$ )ジアクリレート)25g、イソシアヌル酸トリ(エタンアクリレート)3gを添加し感光性組成物を調製した。この溶液を25 $\mu$ m厚みPETフィルム上に塗布し、45℃5分乾燥し、PETフィルムを剥がし、ピン枠にて固定し、65℃5分乾燥して、感光性ポリイミドの60 $\mu$ m厚み/25 $\mu$ m厚みPETフィルムの2層フィルムを得た。

実施例6と同様に、このフレキシブル銅貼板の接着強度は、1000Pa・mであり、100 $\mu$ mのライン/スペースのパターンを形成することができ、かつ260℃の半田浴に1分漬けても膨れ等の欠陥は観察されなかった。フレキシブル銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後の感光性ポリイミドの弾性率は、1250MPaで、伸びは、25%で、熱分解開始温度は、380℃であった。

次に、フレキシブルプリント基板にカバーレイとして、本発明の感光性カバーレイを用いたときの反りを実施例6と同様にして測定したところ、反りはなかった。

#### 【比較例2】

攪拌機を設置した2000mlのセパラブルフラスコにBAPS-M43.05g(0.1モル)、DMF200gをとり、ESDA57.65g(0.10モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸のMwは、6.2万であった。

このポリアミド酸溶液を、テフロンコートしたバットにとり、真空オーブンで、150℃10分、160℃10分、170℃10分、180℃10分、190℃10分210℃30分、660Paの圧力で減圧加熱した。真空オーブンより取り出し、95gの可溶性ポリイミドを得た。このポリイミドのMwは6.4万、イミド化率は100%であった。

上記可溶性ポリイミド 30 g、油化シェル製エポキシ 828 3 g をジオキソラン 67 g に溶解した溶液を 25  $\mu$ m 厚み PET フィルム上に塗布し、45℃ 5 分乾燥し、PET フィルムを剥がし、ピン枠にて固定し、65℃ 5 分、乾燥し、PET フィルムを剥がしさらに 100℃ 5 分乾燥して、可溶性ポリイミド 60  $\mu$ m フィルムを得た。このフィルムの弾性率は 3200 MPa であった。

実施例 6 で作成したライン/スペースが 200  $\mu$ m / 200  $\mu$ m のラインを一面に描いた FPC に可溶性ポリイミド 60  $\mu$ m フィルムをあわせ剥離紙としてテフロンシートを上下にひいて、250℃ 3 MPa の圧力でプレスし、カバーレイをかぶせた FPC を作成した。これを実施例 6 と同様に 10 cm 角にカットし反りを測定したところ、半径 10 cm の筒状になった。

#### 【実施例 9】

攪拌機を設置した 2000 ml のセパラブルフラスコに ESDA 57.7 g (0.10 モル)、DMF 100 g をとり、攪拌溶解させた後、シロキサジアミン KF-8010 (信越シリコーン製) 31.5 g (0.035 モル) を DMF 10 g とともに加えて、30 分間攪拌する。ここへさらに、ジアミノ安息香酸 3.80 g (0.025 モル) を DMF 10 g に溶解させたものを加え、30 分間攪拌する。次いで、氷水で反応容器を冷却しながら、BAPS-M 17.22 g (0.040 モル) を一気に激しく攪拌しながら加え、DMF 24 g を加えてこのまま 1 時間攪拌を続けて、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸の重量平均分子量 (以後 Mw と表す) は、6.2 万であった。

このポリアミド酸溶液を、テフロンコートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、660 Pa の圧力で 2 時間減圧加熱した。真空オーブンより取り出し、85 g の熱可塑性ポリイミドを得た。このポリイミドの Mw は 68,000、Tg は 54℃、イミド化率は 100% であった。

#### (エポキシ変性ポリイミドの合成)

可溶性ポリイミド 44.1 g をジオキソラン 100 g に溶解させ、4-メトキシフェノール (以後 MEHQ と略する) 0.10 g を加え、60℃ で攪拌溶解させる

。溶解したら、エポキシ828樹脂（油化シェル社製）4.50gをオキシラン13gに溶解して、トリエチルアミン0.05gを添加して、60℃で8時間加熱攪拌した。このようにして、Sc=30%のエポキシ変性ポリイミドのワニスとした。

（カバーレイフィルムの作製）

このワニス16.7gに、イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート（新中村化学工業製A-9300）0.5g、ビスフェノールF EO変性（ $n=2$ ）ジアクリレート（東亜合成アロニックス製M-208）4.5g、光反応開始剤としてチバ・スペシャルティ・ケミカルズ製イルガキュア819を0.1g、4,4'-ジアミノジフェニルメタン（以後、DDMと表す）0.1g、MEHQ0.01gを添加した溶液を脱泡してからPETフィルム上に塗布し、45℃で5分、65℃で5分乾燥して、感光性ポリイミドの50 $\mu$ m厚みのカバーレイフィルムを得た。

銅箔／ポリイミドフィルム（カバーレイフィルム）／PETフィルム（剥離紙）の順に重ねて、80℃、9200Pa・mの条件でラミネートした。ラミネートした後、フォトマスクパターンを上のにのせて3分間露光し（露光条件：波長400nmの平行光を10mJ/cm<sup>2</sup>で照射した。）、PETフィルムを剥がしてから100℃で2分間ポストベーク処理し、1%のテトラメチルヒドロキッド（以後TMAHと表す）のイソプロパノール溶液（液温45℃）で5分間現像した後、100℃2時間、120℃2時間、140℃2時間、180℃2時間の条件で硬化した。

このフレキシブル銅貼板の銅箔ダル面への接着強度は、1300Pa・mであり、100/100 $\mu$ mのライン／スペースの直線や100 $\mu$ m×100 $\mu$ mの穴のパターンを形成することができた。

カバーレイフィルムと銅箔、カバーレイフィルムと他のポリイミドフィルム（弾性率4000MPa、厚み25 $\mu$ m）を張り合わせて、露光・熱キュアしたサンプルは、両方とも反りや丸まりなくフラットであった。

銅箔とカバーレイフィルムとの積層体を硬化したサンプルを、300℃の半田

に3分間浸漬したが、発泡や剥離はまったく見られず、劣化しなかった。

また、銅箔とカバーレイフィルムとの積層体を180℃2時間の条件で加熱キュアし、そのサンプルの銅箔をエッチング除去して得られた、硬化後の感光性ポリイミドフィルムの5%重量損失温度は363℃であった。機械特性については、弾性率1600MPa、伸び34.0%、抗張力22MPaであった。

#### 【実施例10】

攪拌機を設置した2000mlのセパラブルフラスコにESDA57.6g(0.10モル)、DMF200gをとり、攪拌溶解させた後、シロキサンジアミンKF-8010(信越シリコーン製)25.0g(0.030モル)をDMF10gとともに加えて、30分間攪拌する。この溶液にジアミノ安息香酸5.33g(0.035モル)をDMF10gに溶解させたものを加えて、30分間攪拌した。次いで、氷水で反応容器を冷却しながら、BAPS-M15.1g(0.35モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま1時間攪拌を続けた。このようにして、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸のMwは、58,000であった。このポリアミド酸溶液を、テフロンコートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥した。

真空オーブンより取り出し、94gのカルボキシ基を有する熱可塑性ポリイミドを得た。このポリイミドのMwは65,000、Tgは60℃、イミド化率は100%であった。

#### (エポキシ変性ポリイミドの合成)

合成した可溶性ポリイミド84.0g(0.08モル)をジオキソラン200gに溶解し、MEHQを0.1g添加し、50℃から60℃で溶解させた。この溶液にグリシジルメタクリレート1.42g(0.01モル)をジオキソラン4gに溶解して加え、60℃で2時間加熱攪拌を行った。さらに、エポキシ828樹脂(油化シェル社製)3.80g(0.01モル)をジオキソラン15gに溶解させたものを加え、60℃で6時間加熱攪拌を行って、Sc=30%のエポキシ変性ポリイミドを合成した。

### (カバーレイフィルムの作製)

このエポキシ変性ポリイミド溶液(ワニス) 19.8 gに、二官能アクリルM-208を4.0 g、イルガキュア819を0.1 g、DDMを0.1 g、MEHQ 0.01 gを添加して混合して脱泡した。この溶液をPETフィルム上に塗布し、45℃で5分、65℃で5分乾燥して、約50  $\mu$ m厚みの感光性ポリイミドフィルムを得た。

銅箔／ポリイミドフィルム／PETフィルム(剥離紙)に重ねて、100℃、9200 Pa・mの条件でラミネートした。ラミネート後、フォトマスクパターンを上のにのせて3分間露光後、(露光条件:波長400 nmの平行光を10 mJ/cm<sup>2</sup>で照射した。)、100℃3分間ポストベークし、1%のテトラメチルヒドロキシドのイソプロパノール溶液(液温40℃)で5分間現像した後、100℃2時間、120℃2時間、140℃2時間、180℃2時間の条件で硬化した。

このフレキシブル銅貼板の銅箔ダル面への接着強度は、1100 Pa・mであり、100/100  $\mu$ mのライン/スペースの直線や100  $\mu$ m×100  $\mu$ mの穴のパターンを形成することができた。

また、カバーレイフィルムと銅箔、あるいはカバーレイフィルムと他のポリイミドフィルム(弾性率4000 MPa、厚み25  $\mu$ m)を張り合わせて、露光・熱キュアしたサンプルは、双方とも反りや丸まりがなくフラットであった。

銅箔とカバーレイフィルムとの積層体を硬化したサンプルを、300℃に加熱した半田に3分間浸したが、発泡や剥離はまったく見られなかった。

銅箔とカバーレイフィルムとの積層体を180℃2時間の条件で加熱キュアし、そのサンプルの銅箔をエッチング除去して得られた、硬化後の感光性ポリイミドの5%重量損失温度は356℃であった。機械特性については、弾性率900 MPa、伸び25.6%、抗張力21 MPaであった。

### 【実施例11】

実施例9で合成したエポキシ変性ポリイミド溶液16.7 gに、A-9300を0.3 g、M-208を4.7 g、イルガキュア819を0.1 g、DDMを0.1 g

、MEHQ 0.01 gを添加して混合して脱泡した。この溶液をPETフィルム上に塗布し、45℃で5分間、65℃で5分間乾燥して、約50 μm厚みの感光性ポリイミドフィルムを得た。

銅箔／ポリイミドフィルム／PETフィルムを重ねて、120℃、9200 Pa・mの条件でラミネートした。ラミネート後、3分間露光後、(露光条件：400 nmの光を10 mJ/cm<sup>2</sup> で照射した。)、100℃3分間ポストベークし、1%のテトラメチルヒドロキシドのイソプロパノール溶液(液温40℃)で現像後、100℃2時間、120℃2時間、140℃2時間、180℃2時間の条件で硬化した。

このフレキシブル銅貼板の銅箔ダル面への接着強度は、1000 Pa・mであり、70/70 μmのライン／スペースの直線や70 μm×70 μmの穴のパターンを形成することができた。

また、カバーレイフィルムと銅箔、カバーレイフィルムと他のポリイミドフィルム(弾性率4000 MPa、厚み25 μm)を張り合わせて、露光・熱キュアしたサンプルは、両方とも反りや丸まりがなくフラットであった。

銅箔とカバーレイフィルムとの積層体を硬化したサンプルを、300℃の半田に3分間浸したが、発泡や剥離はまったく見られず、劣化しなかった。

また、銅箔とカバーレイフィルムとの積層体を180℃2時間の条件で加熱キュアし、そのサンプルの銅箔をエッチング除去して得られた、硬化後の感光性ポリイミドフィルムの弾性率は630 MPa、伸びは32.0%、抗張力は12 MPaであり、5%重量損失温度は370℃であった。

#### 【実施例12】

実施例9で合成したエポキシ変性ポリイミド溶液20.0 gに、A-9300を0.3 g、M-208を3.7 g、イルガキュア819を0.1 g、DDMを0.1 g、MEHQ 0.01 gを添加して混合して脱泡した。この溶液をPETフィルム上に塗布し、45℃で5分間、65℃で5分間乾燥して、約50 μm厚みの感光性ポリイミドフィルムを得た。

銅箔／ポリイミドフィルム／PETフィルムを重ねて、120℃、9200 Pa・mの条件でラミネートした。ラミネート後、3分間露光後、(露光条件：波長400 nmの光を10 mJ/cm<sup>2</sup>で照射した。)、100℃3分間ポストベークし、1%のテトラメチルヒドロキシドのイソプロパノール溶液(液温40℃)で5分間現像した後、100℃2時間、120℃2時間、140℃2時間、180℃2時間の条件で硬化した。

このフレキシブル銅貼板の銅箔ダル面への接着強度は1000 Pa・mであり、50/50 μmのライン/スペースの直線や50 μm×50 μmの穴のパターンを形成することができた。

カバーレイフィルムと銅箔、カバーレイフィルムと他のポリイミドフィルム(弾性率4000 MPa、厚み25 μm)を張り合わせて、露光・熱キュアしたサンプルは、両方とも反りや丸まりなくフラットであった。

銅箔とカバーレイフィルムとの積層体を硬化したサンプルを、300℃の半田に3分間浸漬したが、発泡や剥離はまったく見られず、劣化しなかった。

また、銅箔とカバーレイフィルムとの積層体を180℃2時間の条件で加熱キュアし、そのサンプルの銅箔をエッチング除去して得られた、硬化後の感光性ポリイミドフィルムの弾性率は630 MPa、伸びは32.0%、抗張力は12 MPaであり、伸びは5%であった。硬化後の感光性ポリイミドの5%重量損失温度は370℃であった。

#### 【実施例13】

実施例9で合成した可溶性ポリイミド26.4 gをジオキソラン60 gに溶解し、MEHQ 0.05 gを添加し、60℃のオイルバスであたためながら溶解させた。この溶液にエポキシHP-4032(大日本インキ製)1.75 g(0.007モル)をジオキソラン6 gに溶解して加え、トリエチルアミン0.03 gを添加し、60℃で6時間加熱攪拌を行った。このようにして、Sc=28%のエポキシ変性ポリイミドを合成した。

このエポキシ変性ポリイミド溶液(ワニス)17.9 gに、M-208を5.

0 g、イルガキュア819を0.1 g、DDMを0.1 g、MEHQ 0.01 gを添加して混合して脱泡した。この溶液をPETフィルム上に塗布し、45℃で5分間、65℃で5分間乾燥して、約50  $\mu$ m厚みの感光性ポリイミドフィルムを得た。

銅箔／ポリイミドフィルム／PETフィルムのように重ねて、60℃、9200 Pa・mの条件でラミネートした。ラミネート後、フォトマスクパターンを上のにのせて3分間露光後、(露光条件：波長400 nmの平行光を10 mJ/cm<sup>2</sup>で照射した。)、100℃3分間ポストベークし、0.5%のテトラメチルヒドロキシドのイソプロパノール溶液(液温40℃)で10分間現像した後、100℃2時間、120℃2時間、140℃2時間、180℃2時間の条件で硬化した。

このフレキシブル銅貼板の銅箔ダル面への接着強度は、1000 Pa・mであり、100/100  $\mu$ mのライン／スペースの直線や100  $\mu$ m×100  $\mu$ mの穴のパターンを形成することができた。

カバーレイフィルムと銅箔、カバーレイフィルムと他のポリイミドフィルム(弾性率4000 MPa、厚み25  $\mu$ m)を張り合わせて、露光・熱キュアしたサンプルは、両方とも反りや丸まりがなくフラットであった。

銅箔とカバーレイフィルムとの積層体を硬化したサンプルを、300℃の半田に3分間浸したところ、発泡や剥離はまったく見られず、劣化しなかった。

また、銅箔とカバーレイフィルムとの積層体を180℃2時間の条件で加熱キュアし、そのサンプルの銅箔をエッチング除去して得られた、硬化後の感光性ポリイミドフィルムの弾性率は520 MPa、伸びは15.0%、抗張力は6.0 MPaであった。

#### 【実施例14】

攪拌機を設置した2000 mlのセパラブルフラスコにESDA 23.1 g(0.04モル)、DMF 50 gをとり、攪拌溶解させた後、シロキサンジアミンKF-8010(信越シリコーン製)16.6 g(0.020モル)をDMF 5 gとともに加えて、30分間攪拌する。ここへ、ジアミノ安息香酸1.52 g(0



． 0 1 0 モル) をDMF 1 0 g に溶解させたものを加え、3 0 分間攪拌する。次いで、氷水で反応容器を冷却しながら、BAPS-M 8. 6 1 g (0. 0 2 0 モル) を一気に激しく攪拌しながら加え、DMF 1 0 g を加えて3 0 分間攪拌する。最後に、無水トリメリット酸 3. 8 4 g (0. 0 2 0 モル) をDMF 5 g に溶解させたものを加え、このまま1 時間攪拌を続けて、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸のMwは、5, 5 0 0 であった。

このポリアミド酸溶液を、テフロンコートしたバットにとり、真空オーブンで、2 0 0 ℃、6 6 0 P a の圧力で1 時間減圧加熱した。真空オーブンより取り出し、4 5 g の熱可塑性ポリイミドを得た。このポリイミドのMwは6, 0 0 0、Tgは8 0 ℃、イミド化率は1 0 0 % であった。

#### (エポキシ変性ポリイミドの合成)

合成した可溶性ポリイミド 3 6 g をジオキソラン 3 6 g に溶解し、MEHQ を 0. 1 g 添加して、6 0 ℃のオイルバスであたためながら溶解させた。この溶液に、油化シェル社製エポキシ 8 2 8 樹脂 7. 6 g をジオキソラン 8 g に溶解させたものを加え、6 0 ℃で8 時間加熱攪拌を行って、S c = 5 0 % のエポキシ変性ポリイミドを合成した。

このエポキシ変性ポリイミド溶液 1 2. 0 g に、二官能アクリル M-208 を 2. 0 g、イルガキュア 8 1 9 を 0. 1 g、DDM を 0. 1 g、MEHQ 0. 0 1 g を添加して混合して脱泡した。この溶液をPETフィルム上に塗布し、4 5 ℃で5 分間、6 5 ℃で5 分間、8 0 ℃で5 分間乾燥して、約 5 0 μm 厚みの感光性ポリイミドフィルムを得た。

銅箔／ポリイミドフィルム／PETフィルムのように重ねて、1 0 0 ℃、9 2 0 0 P a ・m の条件でラミネートした。ラミネート後、3 分間露光後、(露光条件：波長 4 0 0 nm の光を 1 0 m J / c m<sup>2</sup> で照射した。)、1 0 0 ℃ 3 分間ポストベークし、1 % のテトラメチルヒドロキシドのイソプロパノール溶液 (液温 4 0 ℃) で5 分間現像した後、1 0 0 ℃ 2 時間、1 2 0 ℃ 2 時間、1 4 0 ℃ 2 時間 1 6 0 ℃ 3 時間の条件で硬化した。

このフレキシブル銅貼板の銅箔ダル面への接着強度は、 $1000\text{ Pa}\cdot\text{m}$ であり、 $100/100\text{ }\mu\text{m}$ のライン/スペースの直線や $100\text{ }\mu\text{m}\times 100\text{ }\mu\text{m}$ の穴のパターンを形成することができた。

カバーレイフィルムと銅箔、カバーレイフィルムと他のポリイミドフィルム（弾性率 $4000\text{ MPa}$ 、厚み $25\text{ }\mu\text{m}$ ）を張り合わせて、露光・熱キュアしたサンプルは、両方とも反りや丸まりがなくフラットであった。

銅箔とカバーレイフィルムとの積層体を硬化したサンプルを、 $300^\circ\text{C}$ の半田に3分間浸漬したが、発泡や剥離はまったく見られず、劣化しなかった。

また、フレキシブル銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後の感光性ポリイミドフィルムの弾性率は $1120\text{ MPa}$ 、伸びは $3.5\%$ 、抗張力は $20\text{ MPa}$ であった。

#### 【比較例3】

攪拌機を設置した $2000\text{ ml}$ のセパラブルフラスコにBAPS-M68.88g（ $0.16\text{ モル}$ ）、DMF320gをとり、ESDA138.4g（ $0.24\text{ モル}$ ）を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。この際氷水で冷却して反応を行った。次いで、ジアミノ安息香酸12.18g（ $0.08\text{ モル}$ ）をDMF120gに溶解させたものを加えて、30分間攪拌し、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液を、テフロンコートしたバットにとり、真空オーブンで、 $200^\circ\text{C}$ 、 $660\text{ Pa}$ の圧力で2時間減圧乾燥し、98gのカルボキシ基を有する熱可塑性ポリイミドを得た。このポリイミドの $M_w$ は65,000、 $T_g$ は $190^\circ\text{C}$ 、イミド化率は $100\%$ であった。

合成した可溶性ポリイミド48.4g（ $56\text{ ミリモル}$ ）をジオキソラン110gに溶解し、MEHQを0.1gを添加し、 $50^\circ\text{C}$ から $60^\circ\text{C}$ のオイルバスであたためながら溶解させた。この溶液にグリシジルメタクリレート1.42g（ $10\text{ ミリモル}$ ）をジオキソラン5gに溶解して加え、 $60^\circ\text{C}$ で1時間加熱攪拌を行った。さらに、油化シェル社製エポキシ828樹脂3.80g（ $10\text{ ミリモル}$ ）をジオキソラン14gに溶解させたものを加え、 $60^\circ\text{C}$ で1時間加熱攪拌を行っ

て、エポキシ変性ポリイミドを合成した。

このポリイミドのワニスを用いて、実施例14と同様の条件でカバーレイを作製し、銅箔／ポリイミドフィルム／PETフィルム（剥離紙）を重ねて、120℃、9200Pa・m条件でラミネートした。ラミネート後、フォトマスクパターンを上に乗せて3分間露光し（露光条件：400nmの平行光を10mJ/cm<sup>2</sup>で照射した。）、100℃3分間熱処理し、1%のテトラメチルヒドロキシドのイソプロパノール溶液（液温40℃）で現像後、100℃2時間、120℃2時間、140℃2時間、160℃3時間の条件で硬化した。

現像後のパターンは、ライン幅／スペース幅200μm／200μmの直線を描くことはできるが、それより細かい精細なパターンを形成することができなかった。

また、このカバーレイフィルムと銅箔を張り合わせて、露光・熱キュアしたサンプルは、ポリイミドの収縮によりポリイミド側に丸まっていた。このフレキシブル銅貼板の銅箔ダル面への接着強度は、100Pa・mと弱かった。

また、銅箔とカバーレイフィルムとの積層体を180℃2時間の条件で加熱キュアし、そのサンプルの銅箔をエッチング除去して得られた、硬化後の感光性ポリイミドフィルムの弾性率は5000MPa、伸びは2.0%、抗張力は16MPaであった。硬化後のTgは290℃であり、熱膨張係数は、室温～100℃では、200ppmであった。

このように、シロキサンジアミンを原料に使用しないポリイミドを用いて作製したフィルムは、機械強度に劣っていることがわかった。シロキサンジアミンを原料としないポリイミドは、さらに、硬化後の弾性率が高いために、他のフィルムと張り合わせて熱キュアすると、ベースフィルムとカバーフィルムとの弾性率の違いにより、サンプルが丸まってしまう。これは、フレキシブルプリント基板（FPC）のカバーフィルムとして用いた場合、微細な銅回路が剥がれたり断線したりしやすくなるなど、FPCとしての性能が悪くなることがわかった。

【実施例15】

攪拌機を設置した2000mlのセパラブルフラスコに、BAPS-M8.60g(0.02モル)、シロキサンジアミン(信越化学製KF8010;一般式(3))で示されるシロキサンジアミンにおいて、 $x=3$ 、 $y=10$ 、 $R^1=CH_3$ ) 16.6g(0.02モル)、およびDMF200gを入れ、これにESDA57.65g(0.10モル)を激しく攪拌しながら一度に加え、そのまま30分間攪拌を続けた。次いで、ビス(4-アミノ-3-カルボキシーフェニル)メタン17.2g(0.06モル)をDMF75gに溶かし上記溶液に加えて、30分間攪拌し、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸の重量平均分子量(以後 $M_w$ と表す)は、6万であった。

このポリアミド酸溶液を、テフロンコートしたバットにとり、真空オーブンで、150℃にて10分間、160℃にて10分間、170℃にて10分間、180℃にて10分間、190℃にて10分間、そして210℃にて30分間、660Paの圧力で減圧加熱した。真空オーブンより取り出し、カルボキシ基を有する可溶性ポリイミド96gを得た。このポリイミドの $M_w$ は6.2万、イミド化率は100%であった(COOH当量:804)。

この可溶性ポリイミドをジオキソランに溶解し30重量%溶液とした。得られた30重量%可溶性イミド溶液100gに、光反応開始剤として、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキシド0.5g(1.2ミリモル)、ビスフェノールA EO変性( $n \approx 30$ )ジアクリレート(新中村化学製ABE-30)25g、および重合禁止剤としてメトキシフェノール10mgを添加した。得られた溶液を25 $\mu$ m厚みのPETフィルム上に塗布し、45℃にて5分間、次いで65℃にて5分間乾燥して、感光性ポリイミドフィルム(38 $\mu$ m厚み)/PETフィルム(25 $\mu$ m厚み)の2層フィルムを得た。

この2層フィルムに銅箔を、銅箔/感光性ポリイミドフィルム(38 $\mu$ m)/PETフィルム(25 $\mu$ m)となるように重ねて、100℃、10000Pa $\cdot$ mの条件でラミネートした。ラミネート後、PETフィルム側表面から3分間露光した(露光条件:400nmの光が10mJ/cm<sup>2</sup>)。PETフィルムを剥が

してから100℃にて3分間ポストベークし、180℃にて2時間の条件で硬化した。

得られたポリイミドフィルム／銅箔（フレキシブル銅貼板）のピール接着強度は、1180 Pa・mであり、かつ260℃の半田浴に1分間漬けても膨れ等の欠陥は観察されなかった。

フレキシブル銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後のカバーレイフィルムの弾性率は、1000 MPaで、伸びは25%であり、熱分解開始温度は370℃であった。

これとは別に、上記感光性ポリイミドフィルム（38 μm）／PETフィルム（25 μm）の2層フィルムに、銅箔を、銅箔／感光性ポリイミドフィルム／PETフィルムとなるように重ねて、100℃、10000 Pa・mの条件でラミネートした。ラミネート後、ライン／スペース＝100／100 μmのマスクをかぶせ、PETフィルム側から3分間露光した（露光条件：400 nmの光が10 mJ／cm<sup>2</sup>）。PETフィルムを剥がしてから100℃にて3分間ポストベークし、1%のKOHの水溶液（液温40℃）で現像後、180℃にて2時間の条件で硬化した。このカバーレイフィルムのパターンを顕微鏡にて観察したところ、ライン／スペース＝100／100 μmのパターンを描くことができていた。

#### 【実施例16】

実施例15で得られた30重量%可溶性ポリイミド溶液100 gに、ビス（2,4,6-トリメチルベンゾイル）-フェニルフォスフィンオキシド0.5 g（1.2ミリモル）、ビスフェノールF EO変性（n≒2）ジアクリレート（東亜合成製アロニックスM-208）5 g、ビスフェノールA EO変性（n≒30）ジアクリレート（新中村化学製ABE-30）20 g、および重合禁止剤としてメトキシフェノール10 mgを添加した。得られた溶液を25 μm厚みのPETフィルム上に塗布し、45℃にて5分間、次いで65℃にて5分間乾燥して、感光性ポリイミドフィルム（38 μm厚み）／PETフィルム（25 μm厚み）の2層フィルムを得た。

この2層フィルムに、実施例1と同様に銅箔を貼り合わせ、フレキシブル銅貼板を得た。このフレキシブル銅貼板のピール接着強度は、 $1080\text{ Pa}\cdot\text{m}$ であり、かつ $260^\circ\text{C}$ の半田浴に1分間漬けても膨れ等の欠陥は観察されなかった。フレキシブル銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後のカバーレイフィルムの弾性率は、 $1500\text{ MPa}$ で、伸びは $20\%$ であり、熱分解開始温度は $375^\circ\text{C}$ であった。

これとは別に、上記感光性ポリイミドフィルム( $38\mu\text{m}$ )／PETフィルム( $25\mu\text{m}$ )の2層フィルムに、銅箔を、銅箔／感光性ポリイミドフィルム／PETフィルムとなるように重ねて、 $100^\circ\text{C}$ 、 $10000\text{ Pa}\cdot\text{m}$ の条件でラミネートした。ラミネート後、ライン／スペース= $100/100\mu\text{m}$ のマスクをかぶせ、PETフィルム側表面から3分間露光した(露光条件： $400\text{ nm}$ の光が $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ )。PETフィルムを剥がしてから $100^\circ\text{C}$ にて3分間ポストベークし、 $1\%$ のKOHの水溶液(液温 $40^\circ\text{C}$ )で現像後、 $180^\circ\text{C}$ にて2時間の条件で硬化した。このカバーレイフィルムのパターンを顕微鏡にて観察したところ、ライン／スペース= $100/100\mu\text{m}$ のパターンを描くことができていた。

#### 【実施例17】

攪拌機を設置した $2000\text{ ml}$ のセパラブルフラスコにBAPS-M  $8.61\text{ g}$ ( $0.02$ モル)およびDMF  $260\text{ g}$ を入れ、これにESDA  $57.65\text{ g}$ ( $0.1$ モル)を激しく攪拌しながら一度に加え、そのまま30分間攪拌を続けた。これにシロキサンジアミン(信越化学製KF8010)  $24.9\text{ g}$ ( $0.03$ モル)を加えて、30分間攪拌し、次いで2,5-ジアミノテレフタル酸  $9.81\text{ g}$ ( $0.05$ モル)を加えて氷水で冷却しながら攪拌し、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸のMwは、 $5.3$ 万であった。このポリアミド酸溶液を、テフロンコートしたバットにとり、真空オーブンで、 $150^\circ\text{C}$ にて10分間、 $160^\circ\text{C}$ にて10分間、 $170^\circ\text{C}$ にて10分間、 $180^\circ\text{C}$ にて10分間、 $190^\circ\text{C}$ にて10分間、そして $210^\circ\text{C}$ にて30分間、 $660\text{ Pa}$ の圧力で減圧加熱した。

真空オープンより取り出し、カルボキシ基を有する可溶性ポリイミドを得た。このポリイミドのMwは6.0万、イミド化率は100%であった(COOH当量: 974)。

この可溶性ポリイミドをジオキソランに溶解し30重量%溶液とした。得られた30重量%可溶性イミド溶液100gに、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン0.3g、日本油脂製BTB(25%トルエン溶液)1.0g、ビスフェノールA EO変性( $n \approx 30$ )ジアクリレート(新中村化学製ABE-30)20g、ビスフェノールA EO変性( $n \approx 10$ )ジアクリレート(新中村化学製ABE-10)5g、および重合禁止剤としてメトキシフェノール10mgを添加し感光性樹脂組成物溶液を得た。この溶液を25 $\mu$ m厚みPETフィルム上に塗布し、45℃にて5分間、次いで65℃にて5分間乾燥して、感光性ポリイミドフィルム(38 $\mu$ m厚み)/PETフィルム(25 $\mu$ m厚み)の2層フィルムを得た。

この2層フィルムに、実施例15と同様に銅箔を貼り合わせ、フレキシブル銅貼板を得た。このフレキシブル銅貼板のピール接着強度は、1000Pa $\cdot$ mであり、かつ260℃の半田浴に1分間漬けても膨れ等の欠陥は観察されなかった。フレキシブル銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後のカバーレイフィルムの弾性率は、1250MPaで、伸びは25%であり、熱分解開始温度は380℃であった。

これとは別に、上記感光性ポリイミドフィルム(38 $\mu$ m)/PETフィルム(25 $\mu$ m)の2層フィルムに、銅箔を、銅箔/感光性ポリイミドフィルム/PETフィルムとなるように重ねて、100℃、10000Pa $\cdot$ mの条件でラミネートした。ラミネート後、ライン/スペース=100/100 $\mu$ mのマスクをかぶせ、PETフィルム側から1分間露光した(露光条件: 400nmの光が10mJ/cm<sup>2</sup>)。PETフィルムを剥がしてから100℃にて3分間ポストバークし、1%のKOHの水溶液(液温40℃)で現像後、180℃にて2時間の条件で硬化した。硬化して得られたカバーレイフィルムのパターンを顕微鏡にて観

察したところ、ライン／スペース＝100／100 $\mu$ mのパターンを描くことができていた。

#### 【実施例18】

実施例15の可溶性ポリイミドの原料構成比を以下にしたこと以外は同様に操作を行った。BAPS-M17、20g(0.04モル)、シロキサンジアミン(信越化学製KF8010;式(3)で示されるシロキサンジアミン; $x=3$ 、 $y=10$ 、 $R^1=CH_3$ )24.9g(0.03モル)、ESDA57.65g(0.10モル)、およびビス(4-アミノ-3-カルボキシーフェニル)メタン8.6g(0.03モル)。得られたアミド酸の分子量は5.9万であった。実施例15と同様にイミド化を行ない、可溶性ポリイミド104gを得た(COOH当量1746)。

実施例15と同様にして感光性ポリイミド／PETフィルムの2層フィルムを作成し、次いで、この2層フィルムに、実施例15と同様に銅箔を貼り合わせ、フレキシブル銅貼板を得た。このフレキシブル銅貼板のピール接着強度は、1200Pa $\cdot$ mであり、かつ260 $^{\circ}$ Cの半田浴に1分間漬けても膨れ等の欠陥は観察されなかった。フレキシブル銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後のカバーレイフィルムの弾性率は、1000MPaで、伸びは25%であり、熱分解開始温度は370 $^{\circ}$ Cであった。

これとは別に、上記感光性ポリイミドフィルム(38 $\mu$ m)／PETフィルム(25 $\mu$ m)の2層フィルムに、銅箔を、銅箔／感光性ポリイミドフィルム／PETフィルムとなるように重ねて、100 $^{\circ}$ C、10000Pa $\cdot$ mの条件でラミネートした。ラミネート後、ライン／スペース＝100／100 $\mu$ mのマスクをかぶせ、PETフィルム側表面から3分間露光した(露光条件:400nmの光が10mJ／cm<sup>2</sup>)。PETフィルムを剥がしてから100 $^{\circ}$ Cにて3分間ポストバークし、0.5%のテトラメチルヒドロキシドのイソプロピルアルコール／水＝50／50重量比の溶液(液温40 $^{\circ}$ C)で現像後、180 $^{\circ}$ Cにて2時間の条件で硬化した。このカバーレイフィルムのパターンを顕微鏡にて観察したところ、



ライン／スペース＝100／100  $\mu\text{m}$ のパターンを描くことができていた。

#### 【比較例4】

実施例15の可溶性ポリイミドの原料構成比を以下にしたこと以外は同様に操作を行った：BAPS-M 17.22 g (0.04モル)、シロキサンジアミン（信越化学製KF8010；一般式(3)で示されるシロキサンジアミン； $x=3$ 、 $y=10$ 、 $R^1=\text{CH}_3$ ) 24.9 g (0.03モル)、ESDA 57.65 g (0.10モル)、3,5-ジアミノ安息香酸 4.56 g (0.03モル)。得られたアミド酸の分子量は5.9万であった。実施例15と同様にイミド化を行ない、可溶性ポリイミド 99 gを得た（COOH当量 3358）。

実施例15と同様にして感光性ポリイミド／PETフィルムの2層フィルムを作成し、次いで、この2層フィルムに、実施例15と同様に銅箔を貼り合わせ、フレキシブル銅貼板を得た。このフレキシブル銅貼板のピール接着強度は、1200 Pa $\cdot$ mであり、かつ260℃の半田浴に1分間漬けても膨れ等の欠陥は観察されなかった。フレキシブル銅貼板の銅箔をエッチング除去して、残った硬化後のカバーレイフィルムの弾性率は、1000 MPaで、伸びは25%であり、熱分解開始温度は370℃であった。

これとは別に、上記感光性ポリイミドフィルム（38  $\mu\text{m}$ ）／PETフィルム（25  $\mu\text{m}$ ）の2層フィルムに、銅箔を、銅箔／感光性ポリイミドフィルム／PETフィルムとなるように重ねて、100℃、10000 Pa $\cdot$ mの条件でラミネートした。ラミネート後、ライン／スペース＝100／100  $\mu\text{m}$ のマスクをかぶせ、PETフィルム側から3分間露光した（露光条件：400 nmの光が10 mJ/cm<sup>2</sup>）。PETフィルムを剥がしてから100℃にて3分間ポストベークし、1%のKOHの水溶液（液温40℃）で現像を試みたが、未露光部が溶解せずパターンを描くことはできなかった。

#### 【実施例19】

ポリイミドの原料として、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルフォン（以下、BAPS-Mと示す）、（2,2'-ビス（4-ヒドロキシフェニ

ル) プロパンジベンゾエート) - 3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸無水物 (以下、ESDAと示す)、ジアミノ安息香酸を用いた。

(ポリイミド樹脂の合成)

攪拌機を設置した2000mlのセパラブルフラスコにBAPS-M68.8g (0.16モル)、DMF320gをとり、ESDA138.4g (0.24モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。この際氷水で冷却して反応を行った。次いで、ジアミノ安息香酸12.18g (0.08モル)をDMF120gに溶解させたものを加えて、30分間攪拌し、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液を、フッ素樹脂でコートしたバットにとり、真空オーブンで、200℃、660Paの圧力で2時間減圧乾燥し、96gのポリイミドを得た。

(変性ポリイミドの合成)

上記で合成したポリイミド48.4g (56ミリモル)をジオキソラン110gに溶解し、4-メトキシフェノールを0.1gを添加し、50℃から60℃のオイルバスであたためながら溶解させた。この溶液にグリシジルメタクリレート1.42g (10ミリモル)をジオキソラン5gに溶解して加え、60℃で6時間加熱攪拌を行った。さらに、油化シェル社製エポキシ828樹脂3.80g (10ミリモル)をジオキソラン14gに溶解させたものを加え、60℃で6時間加熱攪拌を行って、GMA変性ポリイミドを合成した。

(感光性フィルムの作製)

以下に示す(a)～(d)成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(2)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性フィルムを作製した。

(a) 上記方法により合成した変性ポリイミド樹脂

65重量部

(b) イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート (新中村化学工業(株)製A-9300)

5重量部

(c) ビスフェノールF EO変性 ( $n=2$ ) ジアクリレート (東亜合成 (株) 製アロニックスM-208)

30重量部

(d) ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキシサイド (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製イルガキュア819)

1重量部

このPETフィルム付き感光性フィルム面に、(3)で作成した(PE+EVA)共重合体フィルム/OPFフィルムの貼り合わせ品からなる保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

この三層構造シートの保護フィルム剥離性は、 $3.3 \text{ Pa} \cdot \text{m}$ であった。また、露光条件：波長400nmの光を $1800 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、現像液：1%水酸化カリウム水溶液で感光性フィルムの現像性のテストを行ったところ、 $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ 角および $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像できた。さらに、調湿後の半田耐熱性試験では、 $300^\circ\text{C}$ の溶融半田に1分間浸けてもフィルムの銅箔からの剥がれや膨れは見られなかった。耐折強度は導通が1800回もった。さらに、線間絶縁抵抗の値は、 $5.0 \times 10^{15} \Omega$ であった。

#### [実施例20]

(ポリイミド樹脂の合成)

攪拌機を設置した500mlのセパラブルフラスコに、ESDA 17.3g ( $0.030 \text{ mol}$ )、DMF 30gを入れて、攪拌機で攪拌して溶解させる。次に、和歌山精化製のジアミンMBAA 5.15g ( $0.018 \text{ mol}$ )をDMF 9gに溶解して加え、1時間激しく攪拌する。さらに、シロキサジアミンKF-8010 (信越シリコーン製) 7.47g ( $0.009 \text{ mol}$ )を加え、1時間程度攪拌する。最後に、BAPS-M 1.29g ( $0.003 \text{ mol}$ )を加えて、1時間激しく攪拌する。このようにして得られたポリイミド溶液をフッ素樹脂でコートしたバットにとり、真空オーブンで、 $200^\circ\text{C}$ 、 $660 \text{ Pa}$ の

圧力で2時間減圧乾燥し、26.40 gの可溶性ポリイミドを得た。

(変性ポリイミドの合成)

上記で合成したポリイミド20.8 g (0.020 mol) をジオキソラン80 gに溶解し、4-メトキシフェノールを0.030 g添加し、60℃のオイルバスであたためながら溶解させた。この溶液にグリシジルメタクリレート3.75 g (0.0264 mol) をジオキソラン5 gに溶解して加え、さらに触媒としてトリエチルアミン0.01 gを添加し60℃で6時間加熱攪拌を行った。このようにして変性ポリイミドを合成した。

(感光性フィルムの作製)

以下に示す(e) ~ (g)、(d)成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(2)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(e) 上記方法により合成したポリイミド樹脂

60重量部

(f) ビスフェノールA EO変性 ( $m+n \cong 30$ ) ジアクリレート (新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30)

20重量部

(g) ビスフェノールA EO変性 ( $m+n \cong 10$ ) ジアクリレート (新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-10)

20重量部

(d) チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製イルガキュア819

1重量部

このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に、保護フィルムとして積水化学(株)製プロテクト(#6221F)フィルム(厚み50  $\mu$ m)をラミネートして三層構造シートを作成した。

この三層構造シートの保護フィルム剥離性は、3.3 Pa $\cdot$ mであった。また、露光条件：波長400 nmの光を1800 mJ / cm<sup>2</sup>、現像液：1%水酸化カリ

ウム水溶液を用いて感光性フィルムの現像性のテストを行ったところ、 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 角および $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 角の穴が現像できた。さらに、調湿後の半田耐熱性試験では、 $300^\circ\text{C}$ の溶融半田に1分間浸けてもフィルムの銅箔からの剥がれや膨れは見られなかった。

さらに、耐折強度は導通が1200回もった。線間絶縁抵抗の値は、 $7.0 \times 10^{15}\Omega$ であった。

#### [実施例21]

実施例20の感光性フィルムの作製において、感光色素として異なる色素を用いて感光性フィルムを作製した。

以下に示す(e)～(i)成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(2)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(e) 上記方法により合成したポリイミド樹脂  
60重量部

(f) ビスフェノールA EO変性 ( $m+n \approx 30$ ) ジアクリレート (新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30)

20重量部

(g) ビスフェノールA EO変性 ( $m+n \approx 10$ ) ジアクリレート (新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-10)

20重量部

(h) 4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン (シンコー技研(株)製S-112)

1重量部

(i) 3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン (日本油脂(株)製BTB-25)

1重量部

このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に、保護フィルム

として積水化学（株）製プロテクト（#6221F）フィルム（厚み50 $\mu$ m）をラミネートして三層構造シートを作成した。

この三層構造シートの保護フィルム剥離性は、3.5 Pa $\cdot$ mであった。また、露光条件：波長400 nmの光を600 mJ/cm<sup>2</sup>、現像液：1%水酸化カリウム水溶液を用いて感光性フィルムの現像性のテストを行ったところ、200 $\mu$ m $\times$ 200 $\mu$ m角および100 $\mu$ m $\times$ 100 $\mu$ m角の穴が現像できた。さらに、調湿後の半田耐熱性試験では、300 $^{\circ}$ Cの溶融半田に1分間浸けてもフィルムの銅箔からの剥がれや膨れは見られなかった。

また、耐折強度は導通が800回もった。線間絶縁抵抗の値は、 $1.6 \times 10^{14} \Omega$ であった。

#### [実施例22]

以下に示す各成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(2)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性フィルムを作製した。

(e) 実施例20で合成した変性ポリイミド

50重量部

(c) ビスフェノールF EO変性 (n=2) ジアクリレート（東亜合成（株）製アロニックスM-208）

40重量部

(f) ビスフェノールA EO変性 (m+n=30) ジアクリレート（新中村化学工業（株）製NKエステルA-BPE-30）

10重量部

(h) 4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン（シンコー技研（株）製S-112）

0.5重量部

(i) 3, 3', 4, 4'-テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン（日本油脂（株）製BTB-25）

## 2重量部

このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に、(3)で作成した(P E + E V A)共重合体フィルム／O P Eフィルムの貼り合わせ品からなる保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

この三層構造シートの保護フィルム剥離性は、 $3.5 \text{ Pa} \cdot \text{m}$ であった。また、露光条件：波長 $400 \text{ nm}$ の光を $600 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、現像液：1%水酸化カリウム水溶液を用いて感光性フィルムの現像性のテストを行ったところ、 $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ 角および $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$ 角の穴が現像できた。さらに、調湿後の半田耐熱性試験では、 $300^\circ\text{C}$ の溶融半田に1分間浸けてもフィルムの銅箔からの剥がれや膨れは見られなかった。

また、耐折強度は導通が750回もった。線間絶縁抵抗の値は、 $5.5 \times 10^{13} \Omega$ であった。

### [実施例23]

以下に示す各成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(2)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性フィルムを作製した。

(e) 実施例20で合成したポリイミド樹脂

50重量部

(c) ビスフェノールF EO変性 ( $n=2$ ) ジアクリレート (東亜合成(株)製アロニックスM-208)

20重量部

(f) ビスフェノールA EO変性 ( $m+n=30$ ) ジアクリレート (新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-30)

20重量部

(g) ビスフェノールA EO変性 ( $m+n=10$ ) ジアクリレート (新中村化学工業(株)製NKエステルA-BPE-10)

20重量部

(i) 3, 3', 4, 4'-テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェ

ノン（日本油脂（株）製 B T T B - 2 5）

## 2 重量部

（j）3, 3'-カルボニルビス [7-（ジエチルアミノ）クマリン]（日本感光色素研究所（株）製 NKX-653）

## 1 重量部

このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に、（3）で作成した（PE+EVA）共重合体フィルム／OPEフィルムの貼り合わせ品からなる保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

この三層構造シートの保護フィルム剥離性は、 $3.5 \text{ Pa} \cdot \text{m}$ であった。また、露光条件：波長  $400 \text{ nm}$  の光を  $600 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 、現像液：1%水酸化カリウム水溶液を用いて感光性フィルムの現像性のテストを行ったところ、 $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$  角および  $100 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$  角の穴が現像できた。さらに、調湿後の半田耐熱性試験では、 $300^\circ\text{C}$  の溶融半田に1分間浸けてもフィルムの銅箔からの剥がれや膨れは見られなかった。

また、耐折強度は導通が750回もった。線間絶縁抵抗の値は、 $8.0 \times 10^{13} \Omega$  であった。

## 〔比較例5〕

イミドを全く用いずに、以下の各成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、（2）の方法でPETフィルム上にBステージの感光性フィルムを作製した。

（c）ビスフェノールF EO変性（ $n=2$ ）ジアクリレート（東亜合成（株）製アロニックスM-208）

## 50 重量部

（f）ビスフェノールA EO変性（ $m+n=30$ ）ジアクリレート（新中村化学工業（株）製NKエステルA-BPE-30）

## 50 重量部

（d）ビス（2, 4, 6-トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキシド（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製イルガキュア819）



## 1 重量部

このPETフィルム付き感光性フィルム面に、保護フィルムとしてOPEフィルム（厚み $30\mu\text{m}$ ）を用いて三層構造シートを作製した。保護フィルムは感光性フィルムに密着しておらず、保護フィルム剥離性は $1.6\text{Pa}\cdot\text{m}$ 以下であり、剥離しようとしなくても、保護フィルムと感光性フィルムがすぐに横すべりし、密着しなかった。

このように、保護フィルムとして、(PE+EVA)共重合体フィルム面を持たないものを用いると、感光性フィルムへの密着性に劣る。

### 〔比較例6〕

比較例5で作製したPETフィルム付き感光性フィルム面に、(3)で作成した(PE+EVA)共重合体フィルム/OPEフィルムの貼り合わせ品からなる保護フィルムをラミネートして三層構造シートを作成した。

この三層構造シートの保護フィルム剥離性は、 $4.0\text{Pa}\cdot\text{m}$ であった。また、露光条件：波長 $400\text{nm}$ の光を $1800\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、現像液：1%水酸化カリウム水溶液で感光性フィルムの現像性のテストを行ったところ、 $200\mu\text{m}\times 200\mu\text{m}$ 角および $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ 角の微細な穴が現像できた。さらに、調湿後の半田耐熱性試験では、 $300^\circ\text{C}$ の熔融半田に1分間浸けたところ、フィルムの膨れが見られた。耐折強度は導通が35回しかもたなかった。さらに、線間絶縁抵抗の値は、 $1.3\times 10^{12}\Omega$ であった。

このようにイミドを用いず、アクリル樹脂のみで感光性フィルムを作製すると、保護フィルム剥離性や現像性には問題ないが、フィルムが硬く脆くなり耐折強度が悪くなる上、電気特性も不良である。

### 〔比較例7〕

芳香環を有しないアクリル樹脂を用いて、以下の各成分を混合して感光性樹脂組成物を調整し、(2)の方法でPETフィルム上にBステージの感光性フィルムを作製した。

(e) 実施例 20 で合成したポリイミド樹脂

60 重量部

(k) ポリエチレングリコールジアクリレート ( $n \approx 4$ ) (東亜合成 (株) 製アロニックス M-240)

40 重量部

(i) 3, 3', 4, 4'-テトラ (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン (日本油脂 (株) 製 BTTB-25)

2 重量部

(j) 3, 3'-カルボニルビス [7-(ジエチルアミノ) クマリン] (日本感光色素研究所 (株) 製 NKX-653)

1 重量部

この PET フィルム付き感光性フィルム面に、(保護フィルムとして積水化学 (株) 製プロテクト (#6221F) フィルム (厚み  $50 \mu\text{m}$ ) をラミネートして三層構造シートを作成した。

この三層構造シートの保護フィルム剥離性は、 $3.0 \text{ Pa} \cdot \text{m}$  であった。また、露光条件：波長  $400 \text{ nm}$  の光を  $600 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ 、現像液：1% 水酸化カリウム水溶液 で感光性フィルムの現像性のテストを行ったところ、カバーレイ部分が露光部も未露光部もすべて溶解し、微細な穴をあけることはできなかった。さらに、調湿後の半田耐熱性試験では、 $300^\circ\text{C}$  の溶融半田に 1 分間浸けたところ、フィルムが銅箔から剥離した。耐折強度については導通が 60 回しかもたなかった。さらに、線間絶縁抵抗の値は、 $2.7 \times 10^{13} \Omega$  であった。

このように芳香環を有しないアクリル樹脂を用いて感光性フィルムを作製すると、現像性が不良であり、半田耐熱性および耐折強度も低下する。

#### [比較例 8]

以下に示す各成分を混合してポリイミドを含有する感光性樹脂組成物を調整し、(2) の方法で PET フィルム上に B ステージの感光性ドライフィルムレジストを作製した。

(e) 上記方法により合成したポリイミド樹脂

60重量部

(c) ビスフェノールF EO変性 ( $n=2$ ) ジアクリレート (東亜合成 (株) 製アロニックスM-208)

20重量部

(f) ビスフェノールA EO変性 ( $m+n=30$ ) ジアクリレート (新中村化学工業 (株) 製NKエステルA-BPE-30)

20重量部

(d) チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製イルガキュア819

1重量部

このPETフィルム付き感光性ドライフィルムレジストの上に、保護フィルムとしてOPEフィルム (厚み  $30\mu\text{m}$ ) をラミネートして三層構造シートを作成した。保護フィルムは感光性フィルムに密着しておらず、保護フィルム剥離性は  $1.6\text{Pa}\cdot\text{m}$  以下であり、剥離しようとしなくても、保護フィルムと感光性フィルムがすぐに横すべりし、密着しなかった。

このように、保護フィルムとして、(PE+EVA) 共重合体フィルム面を持たないものを用いると、ポリイミドを含有する感光性フィルムへの密着性に劣る。

#### 産業上の利用可能性

本発明の感光性樹脂組成物は、可溶性であり、 $150^{\circ}\text{C}$  以下の温度でラミネートが可能であり、接着剤を介さずに直接にFPCに積層することが可能であるソルダーレジストを提供し得る。また、耐熱性などの諸特性に優れ、FPCに積層したときの反りの発生が少ないカバーレイを提供する。また、本発明のカバーレイフィルムは、ドライフィルムタイプであるために取り扱いが容易である。すなわち、回路を形成した基板に感光性カバーレイをラミネートしてから、所望のパターンを露光することにより、露光部を硬化させて硬化膜を形成してから、現像して未露光部を除去し、硬化膜が分解せずかつ有機溶媒が蒸発しうち温度で熱処

理することにより、所望のパターンを形成する。

従って、ラミネートするだけでカバーレイが形成されるために、従来の液状樹脂による感光性カバーレイ作製に必要な乾燥工程が不要である。また、ラミネート温度が比較的低いために、基板を痛めることなく耐熱性・機械特性に優れたカバーレイを形成できる。本発明の感光性樹脂組成物を用いたカバーレイは、フレキシブルプリント基板などの電子回路の保護膜に適している。

上記示したように、本発明のカバーレイフィルムは、硬化後の弾性率が100MPa～2500MPaでこれにより、微細なパターンを形成することができ、耐熱性、機械的特性を有するため、フィルム状のフォトレジスト及び絶縁保護フィルム永久レジストとして好適に用い得る感光性カバーレイフィルムを提供することができる。

また、本発明の感光性樹脂組成物を用いたカバーレイフィルムは、ドライフィルムタイプであるために取り扱い易く、FPCの製造工程において乾燥の時間を省くことができる。すなわち、回路を形成した基板に感光性カバーレイフィルムをラミネートしてから、所望のパターンを露光し、露光部を硬化させて硬化膜を形成する。その後、現像して未露光部を除去し、硬化膜が分解せずかつ有機溶媒が蒸発しうる温度で熱処理することにより、所望のパターンを形成する。

従って、ラミネートするだけでカバーレイが形成されるために、従来の液状樹脂による感光性カバーレイ作製に必要な乾燥工程が不要である。また、ラミネート温度が比較的低いために、基板を痛めることなく耐熱性・機械特性に優れたカバーレイフィルムを形成できる。本発明の感光性樹脂組成物を用いたカバーレイフィルムは、フレキシブルプリント基板などの電子回路の保護膜に適している。

また、本発明の感光性樹脂組成物からなるソルダーレジスト、カバーレイフィルムは、露光後、アルカリ溶液を用いて容易に現像することが可能であり、例えば、所望のパターンを高精度で有するカバーレイフィルム積層基板を簡単な操作で効果的に得ることができる。本発明の組成物を感光性のカバーレイフィルムとして用いると、従来必要であった基板上での位置合わせなどの操作が不要となる。

硬化後の本発明の組成物は、十分な機械的強度を有し、かつ耐熱性に優れる。そのため、本発明の組成物およびドライフィルムレジストは、特に電子材料の分野で使用されるプリント基板の保護用に、あるいはハードディスク用サスペンションに効果的に用いられる。さらに本発明のソルダーレジストは、三層構造シートにすることができ、その保護フィルムは、フレキシブルプリント配線板用のカバーレイとして用いられる感光性接着シートに対して適度の密着性と剥離し易さを有するとともに、離型剤を使用していないので保存によるカバーレイ特性の経時変化が少ない。さらに、保護フィルムに遮光性をもたせた場合には、感光性接着シートを回路を形成したフレキシブル銅貼積層板に積層する時に、その表裏がわかりやすく、感光性接着シートの変質を防ぐことができるという利点を有する。

## 請 求 の 範 囲

1. (A) 120℃以下の沸点の溶媒に溶解する可溶性ポリイミド、(B) 1分子中に芳香環を1個以上、二重結合を2個以上有する化合物を必須成分とし、該可溶性ポリイミドが、少なくとも、

芳香環を1～6個有する酸二無水物または脂環式の酸二無水物、及び／または芳香環を1～6個有するジアミンを

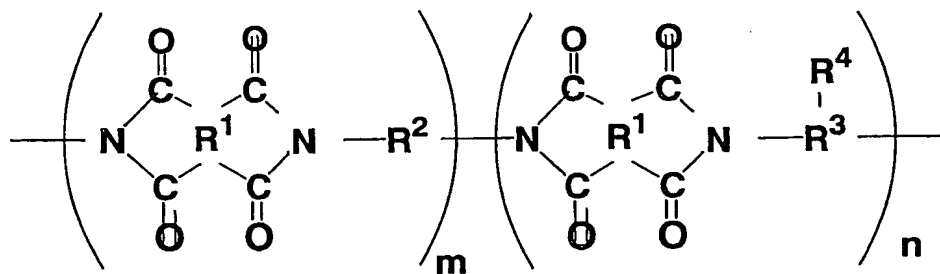
用いて得られる、感光性樹脂組成物。

2. (A) 120℃以下の沸点の溶媒に溶解する可溶性ポリイミド、(B) 1分子中に芳香環を1個以上、二重結合を2個以上有する化合物さらに(C) 光反応開始剤および／または増感剤を必須成分とし、該可溶性ポリイミドが、少なくとも

芳香環を1～6個有する酸二無水物または脂環式の酸二無水物、及び／または芳香環を1～6個有するジアミンを

用いて得られる、感光性樹脂組成物。

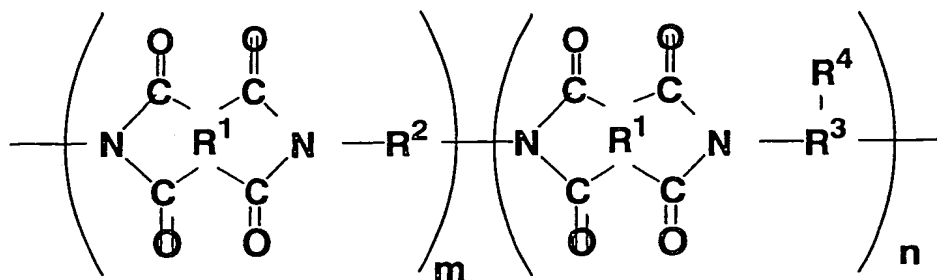
3. 前記(A)成分が、一般式(1)



(但し、式中 $R^1$ は4価の有機基、 $R^2$ は2価の有機基、 $R^3$ は3価の有機基、 $R^4$ は、カルボキシ基または、水酸基である。)で表されるポリイミドを含む、請求項1または請求項2記載の感光性樹脂組成物。

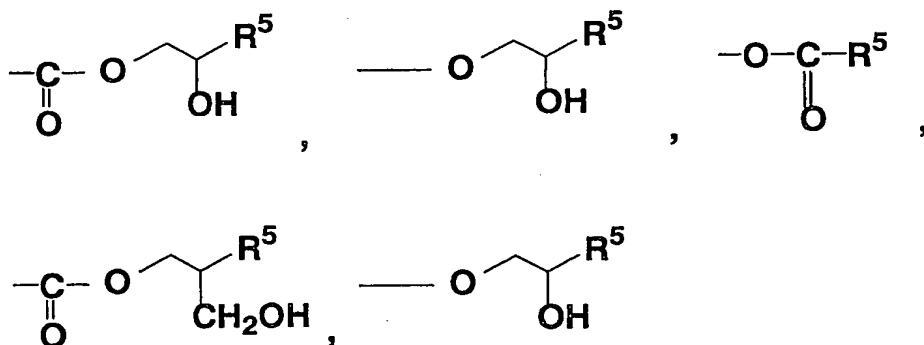
4. 前記一般式(1)で表されるポリイミドが、COOH当量が200～3000である可溶性ポリイミドを含む、請求項3記載の感光性樹脂組成物。

5. 前記可溶性ポリイミドが、下記一般式(1)



一般式 (1)

(但し、式中 $\text{R}^1$ は4価の有機基、 $\text{R}^2$ は2価の有機基、 $\text{R}^3$ は3価の有機基、 $\text{R}^4$ は、カルボキシ基、水酸基または、下記群 (I))



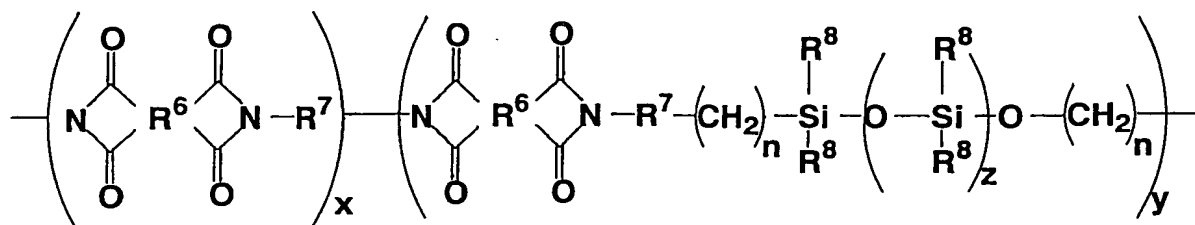
(I)

(式中 $\text{R}^5$ は、エポキシ基、炭素—炭素三重結合、または炭素—炭素二重結合からなる群から選ばれる少なくとも一種以上を有する1価の有機基である) から選択される有機基である) で表される、請求項1または請求項2に記載の感光性樹脂組成物。

6. 前記一般式 (1) で表されるポリイミドが、 $\text{COOH}$ 基を分子内に2個以上有するジアミンを含むジアミンを用いて得られる、請求項3乃至5に記載の感光性樹脂組成物。

7. 前記 (A) 成分が、さらに、シロキサン結合を有するジアミンを用いて得られるポリイミドであることを特徴とする請求項3または請求項4に記載の感光性樹脂組成物。

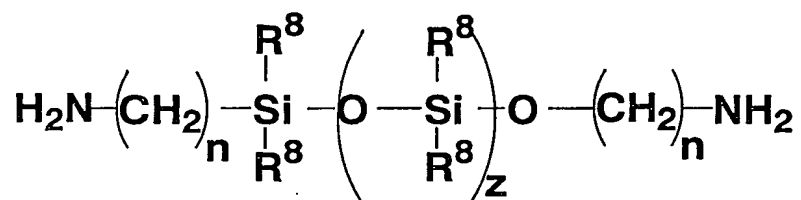
8. 前記可溶性ポリイミドが、一般式(2)



一般式(2)

(但し、式中 $\text{R}^6$ は4価の有機基、 $\text{R}^7$ は2価の有機基、 $\text{R}^8$ は1価の有機基、 $x$ は1以上の整数、 $y$ は1以上の整数、 $z$ は1から40の整数、 $n$ は1から5の整数を示す。)を含む、請求項7記載の感光性樹脂組成物。

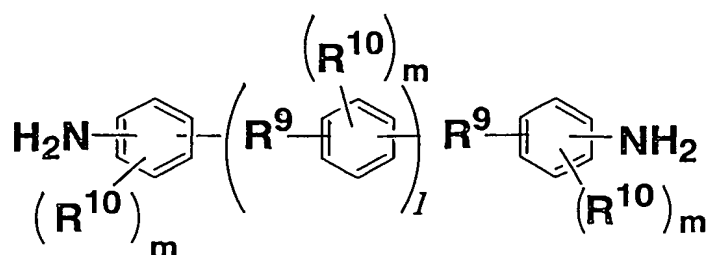
9. 前記可溶性ポリイミドが、下記一般式(3)



一般式(3)

(式中、 $\text{R}^8$ は、炭素数1~12のアルキル基、フェニル基、メトキシ基を、 $z$ は1~40の整数を、 $n$ は、各々独立して1~20の整数を示す。)から選ばれるシロキサンジアミンを、全ジアミン中、5~95モル%用いて得られるポリイミドである、請求項8記載の感光性樹脂組成物。

10. 前記可溶性ポリイミドが、さらに下記一般式(4)

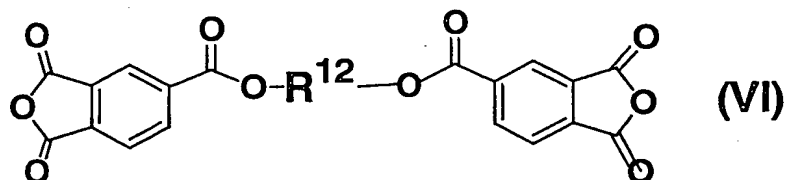
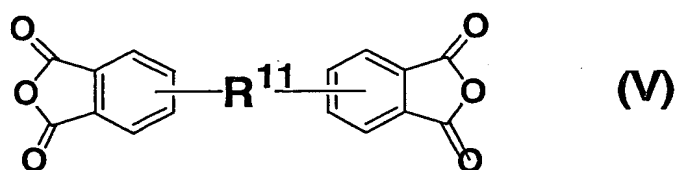




## 一般式 (4)

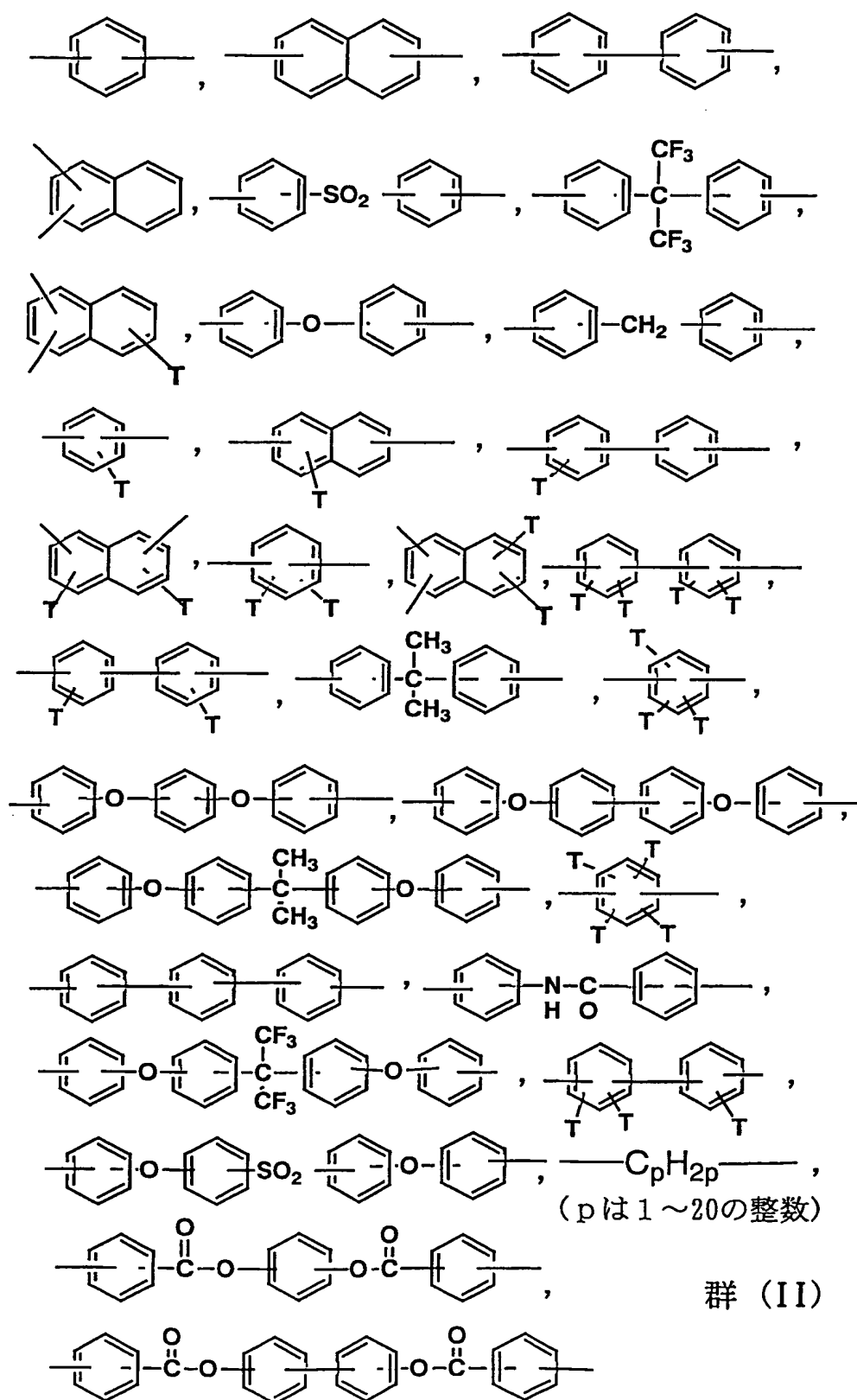
(式中、 $R^9$ は、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ を、 $R^{10}$ は、水素、ハロゲン、メトキシ基、 $-OH$ 、 $-COOH$ 、またはC1～C5のアルキル基を、 $l$ は0、1、2、3、4を、 $m$ は、0、1、2、3を示す。)から選ばれるジアミン、を全ジアミン中、5～99モル%を用いて得られるポリイミドである、請求項3または請求項4記載の感光性樹脂組成物。

11. 前記可溶性ポリイミドが、一般式 (5)、一般式 (6)



(式中、 $R^{11}$ は、 $-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ を、 $R^{12}$ は、2価の有機基を表す。)から選ばれる酸二無水物を全酸二無水物中、10～100モル%用いて得られるポリイミドである、請求項4に記載の感光性樹脂組成物。

12. 前記一般式 (VI) において、 $R^{12}$ は、群 (II)

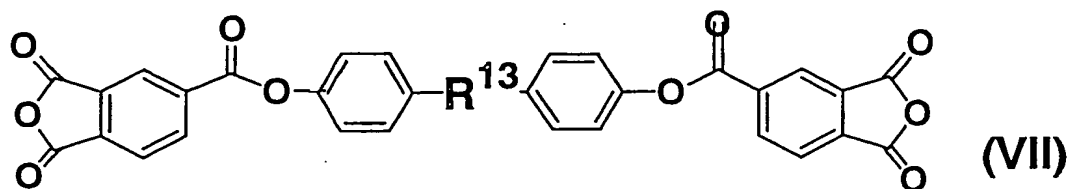


群 (II)

(Tは、H、F、Cl、Br、I、MeO-、炭素数1~20のアルキル基を表す)

で表される 2 価の有機基を表す。) から選ばれる酸二無水物を全酸二無水物中、5 ～ 95 モル%用いて得られるポリイミドである、請求項 11 記載の感光性樹脂組成物。

13. 前記酸二無水物が、下記一般式 (7)



(式中、 $R^{13}$ は、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_2-$ である。)である、請求項 11 に記載の感光性樹脂組成物。

14. 前記 (A) 可溶性ポリイミドが、 $T_g$ が $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ である、請求項 1 または請求項 2 記載の感光性樹脂組成物。

15. 硬化後の弾性率が、 $10 \sim 3000 \text{ MPa}$ である、請求項 1 または請求項 2 記載の感光性樹脂組成物。

16. 硬化後の熱分解開始温度が、 $300^\circ\text{C}$ 以上である、請求項 1 または請求項 2 記載の感光性樹脂組成物。

17. 硬化温度が $200^\circ\text{C}$ 以下である、請求項 1 または請求項 2 記載の感光性樹脂組成物。

18. 硬化後、半田耐熱性 ( $300^\circ\text{C}$ ) 3 分間以上である、請求項 1 または請求項 2 記載の感光性樹脂組成物。

19. 硬化後の熱膨張係数が $20 \text{ ppm} \sim 500 \text{ ppm}$ である、請求項 1 または請求項 2 記載の感光性樹脂組成物。

20. 前記光反応開始剤が、 $g$  線および  $i$  線のうちの少なくとも一方によるラジカル発生能を有する、請求項 1 または請求項 2 記載の感光性樹脂組成物。

21. 硬化後の  $T_g$  が、 $50^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ である、請求項 1 または請求項 2 記載

の感光性樹脂組成物。

22. 前記(B)成分が、炭素—炭素2重結合を有する共重合モノマーである、請求項1または請求項2記載の感光性組成物。

23. 前記(B)成分が、多官能(メタ)アクリル系化合物および/またはその類似体でなる多官能(メタ)アクリル系化合物類である、請求項23記載の感光性樹脂組成物。

24. 前記多官能(メタ)アクリル系化合物類が、2官能であり、かつ(—O—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—)の繰り返し単位を有する、請求項24に記載の感光性樹脂組成物。

25. 前記(B)成分が、ビスフェノールF E O変性ジアクリレート、ビスフェノールA E O変性ジアクリレート、ビスフェノールS E O変性ジアクリレートから選ばれるジアクリレートの少なくとも一種以上である請求項25記載の感光性樹脂用組成物。

26. (A)成分を100重量部、(B)成分を1～200重量部を必須成分とする、請求項1または請求項2記載の感光性樹脂組成物。

27. (A)前記可溶性ポリイミド： 100重量部、  
(B)1分子中に芳香環を1個以上、かつ二重結合を2個以上有する化合物： 1部～200重量部、および

(C)光反応開始剤および/または増感剤0.1～50重量部、  
を必須成分とする、請求項2記載の記載の感光性樹脂組成物。

28. (A)可溶性ポリイミド、  
(B)1分子中に芳香環を1個以上、かつ炭素間二重結合を2個以上有する化合物、および

(C)光反応開始剤および/または増感剤  
を含有する感光性樹脂組成物からなり、

(A)成分を、(A)および(B)の合計重量を100重量部として30～90重量部、

(B) 成分を、(A) および (B) の合計重量を 100 重量部として 10～70 重量部、

(C) 成分を、(A) および (B) の合計重量を 100 重量部として 0.01～10 重量部含有することを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の感光性樹脂組成物。

29. 請求項 1 乃至請求項 2 記載の樹脂組成物からなり、150℃以下の温度でラミネート可能な感光性フィルム。

30. B ステージ状態のフィルムの圧着可能温度が、20℃～150℃である、請求項 30 記載の感光性フィルム。

31. 請求項 1 または請求項 2 記載の感光性樹脂組成物の有機溶媒溶液をベースフィルム上に塗布、乾燥する工程を含む、感光性フィルムの製造方法。

32. 少なくとも、請求項 1 または請求項 2 に記載の感光性樹脂組成物からなる、ソルダーレジスト。

33. 少なくとも、請求項 1 または請求項 2 記載の感光性樹脂組成物からなり、未露光の場合は可溶であり、露光による重合反応によりアルカリ水溶液に不溶化する、ソルダーレジスト。

34. 少なくとも、請求項 1 または請求項 2 記載の感光性樹脂組成物からなり、圧着可能温度が 20℃～150℃である、カバーレイフィルム。

35. 少なくとも、請求項 1 または請求項 2 記載の感光性樹脂組成物からなり、露光による重合反応によりアルカリ水溶液に不溶化し、未露光の場合は可溶である、カバーレイフィルム。

36. ライン幅/スペース幅=100/100 μm以下の解像度を有する、請求項 34 または請求項 35 記載のカバーレイフィルム。

37. ベースフィルム、請求項 29 記載の感光性フィルム、保護フィルムをこの順に積層してなる三層構造シートであって、該保護フィルムが、(a) ポリエチレンとエチレンビニルアルコール樹脂の共重合体フィルムと (b) ポリエチレンフィルムの積層フィルムからなり、かつ (a) の共重合体フィルム側が該感光性フ

フィルムとの接合面を形成している、カバーレイフィルム。

38. 前記感光性フィルムの厚みが、5～75  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項37記載のカバーレイフィルム。

39. 前記保護フィルムを構成する(a)の共重合体フィルムの厚みが2～50  $\mu\text{m}$ であり、かつ(b)のポリエチレンフィルムの厚みが10～50  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項37記載のカバーレイフィルム。

40. 前記ベースフィルムが、ポリエチレンテレフタレートフィルムである、請求項37記載のカバーレイフィルム。

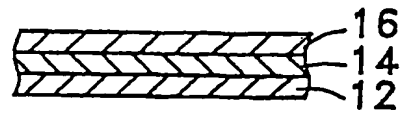
41. フレキシブルプリント配線板に用いられる、請求項34または請求項37に記載のカバーレイフィルム。

42. ハードディスク用サスペンションに用いられる、請求項34または請求項37に記載のカバーレイフィルム。

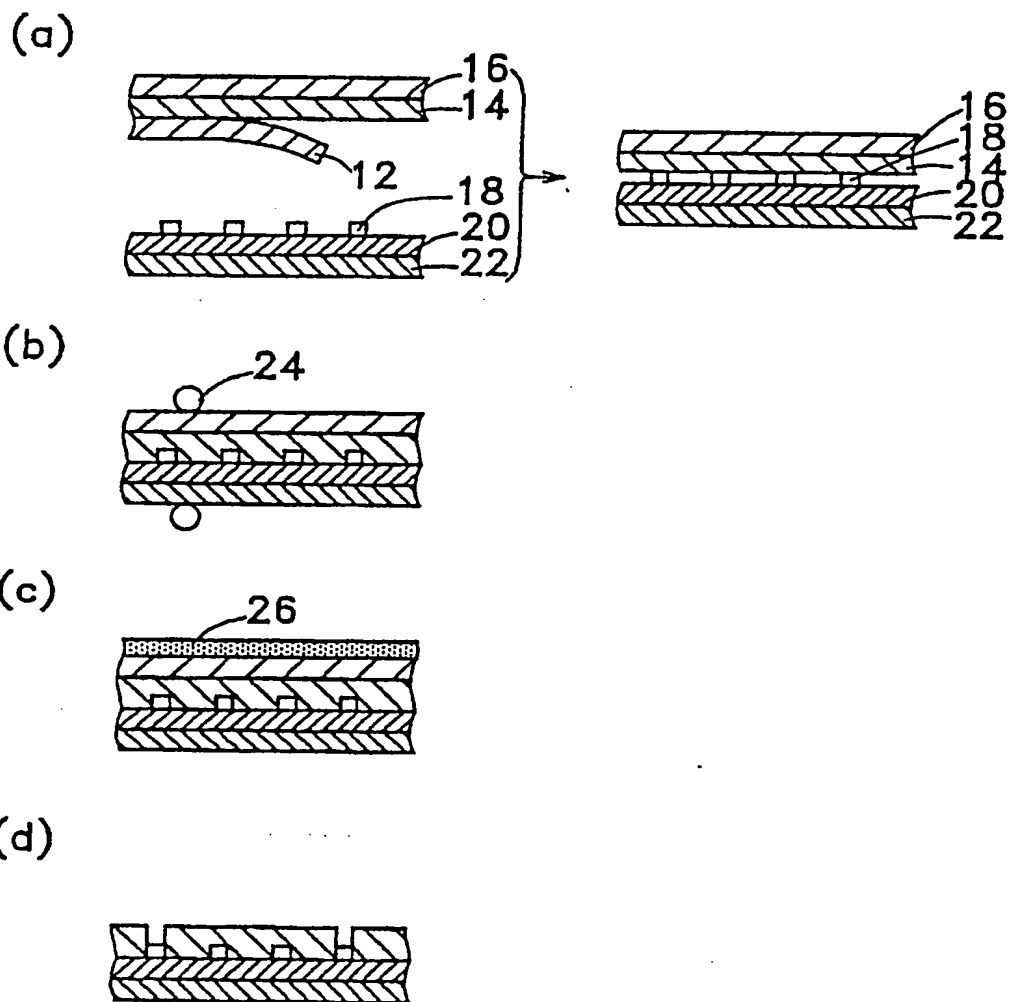
43. ハードディスク記憶装置のヘッド部分に用いられる、請求項34または請求項37に記載のカバーレイフィルム。

44. 請求項34または請求項37記載のカバーレイフィルムを積層した、プリント配線板。

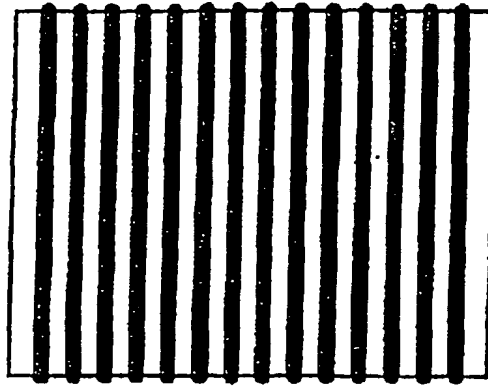
第1図



第2図



第 3 図





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09053

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08F2/44, 2/50, 283/04, 290/06, C08J7/04, G03F7/037, H05K3/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08F2/44, 2/50, 283/04, 290/06, C08J7/04, G03F7/037, H05K3/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP 2002-3715 A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 09 January, 2002 (09.01.02), Claims (Family: none)	1-5, 7-31, 34-44
PX	JP 2002-3516 A (Kanegafuchi Chem. Ind. Co., Ltd.), 09 January, 2002 (09.01.02), Claims (Family: none)	1-5, 7-31, 34-44
X	JP 11-52572 A (Fujitsu, Limited), 26 February, 1999 (26.02.99), Claims; Par. Nos. [0016] to [0033] (Family: none)	1, 2, 14-28, 32, 33 3-13
Y		
X	US 4803147 A (Hoechst Celanese Corporation), 07 February, 1989 (07.02.89), Claims	
Y	& EP 317941 A & JP 2-870 A	1, 2, 14-44 3-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 January, 2002 (10.01.02)Date of mailing of the international search report  
22 January, 2002 (22.01.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09053

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 10-265571 A (Ube Industries, Ltd.), 06 October, 1998 (06.10.98), Claims (Family: none)	3-13
Y	JP 5-339373 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 21 December, 1993 (21.12.93), Claims (Family: none)	3-13

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F2/44, 2/50, 283/04, 290/06, C08J7/04, G03F7/037, H05K3/28

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08F2/44, 2/50, 283/04, 290/06, C08J7/04, G03F7/037, H05K3/28

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2002-3715 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002.01.09 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5, 7-31, 34-44
PX	JP 2002-3516 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002.01.09 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5, 7-31, 34-44

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.01.02

国際調査報告の発送日

22.01.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉澤 英一

印

4 J

9543

電話番号 03-3581-1101 内線 3493

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 11-52572 A (富士通株式会社) 1999. 02. 26 特許請求の範囲、【0016】及び【0033】 (ファミリーなし)	1, 2, 14-28, 32, 33 3-13
X Y	US 4803147 A (Hoechst Celanese Corporation) 1989. 02. 07 特許請求の範囲&EP 317941 A&JP 2-870 A	1, 2, 14-44 3-13
Y	J P 10-265571 A (宇部興産株式会社) 1998. 10. 06 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3-13
Y	J P 5-339373 A (日立化成工業株式会社) 1993. 12. 21 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3-13